

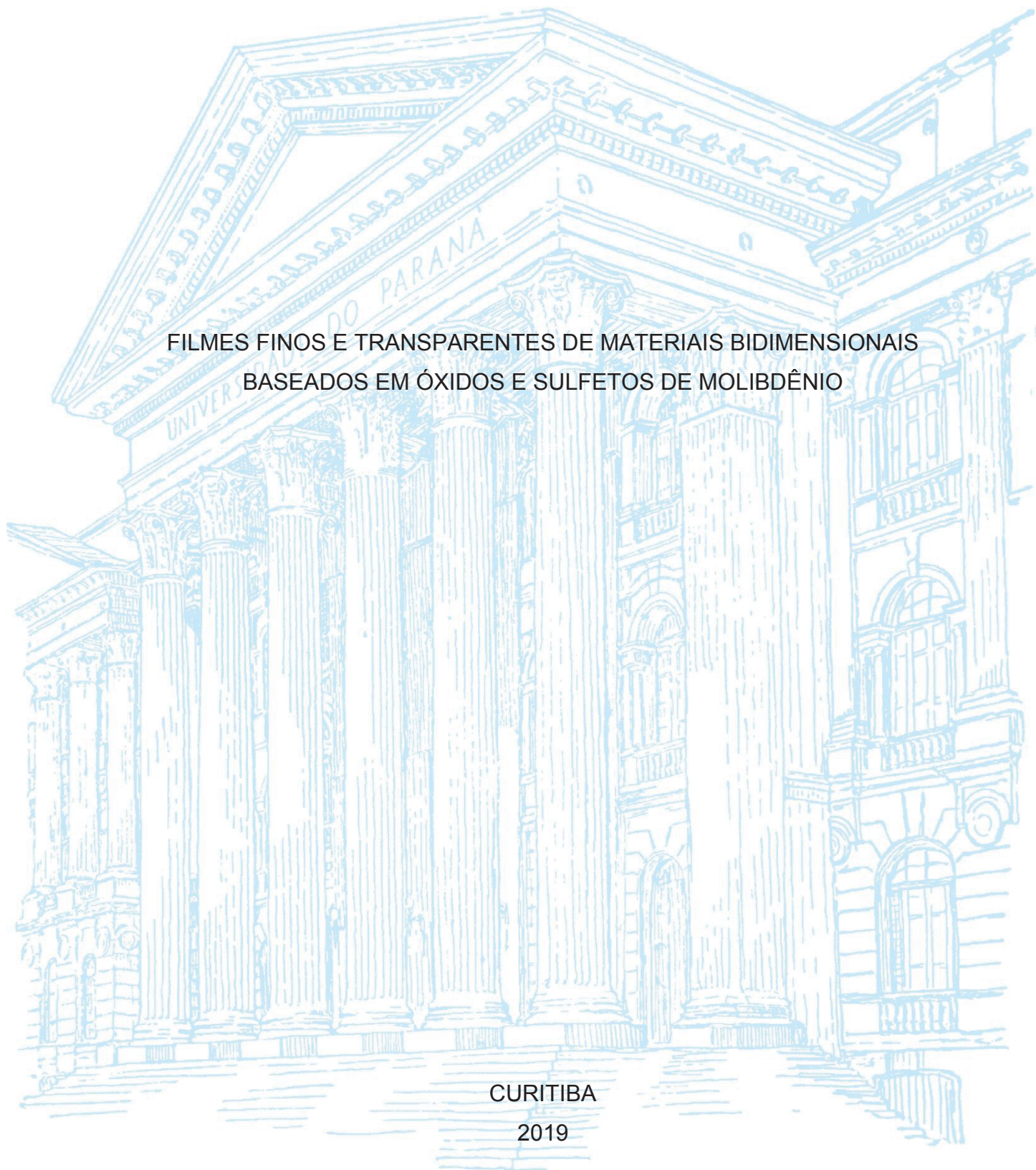
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ARIANE SCHMIDT DOS SANTOS

FILMES FINOS E TRANSPARENTES DE MATERIAIS BIDIMENSIONAIS
BASEADOS EM ÓXIDOS E SULFETOS DE MOLIBDÊNIO

CURITIBA

2019



ARIANE SCHMIDT DOS SANTOS

FILMES FINOS E TRANSPARENTES DE MATERIAIS BIDIMENSIONAIS
BASEADOS EM ÓXIDOS E SULFETOS DE MOLIBDÊNIO

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas,
UFPR Biblioteca de Ciência e
Tecnologia

S237f

Santos, Ariane Schmidt dos

Filmes finos e transparentes de materiais bidimensionais baseados em óxidos e sulfetos de molibdênio [recurso eletrônico] / Ariane Schmidt dos Santos. – Curitiba, 2019.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós- Graduação em Química, 2019.

Orientador: Aldo José Gorgatti Zarbin.

1. Filmes finos. 2. Molibdênio. 3. Hidrogênio. I. Universidade Federal do Paraná. II. Zarbin, Aldo José Gorgatti. III. Título.

CDD: 530.4275

Bibliotecária: Vanusa Maciel
CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -
40001016026P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **ARIANE SCHMIDT DOS SANTOS** intitulada: **Filmes finos e transparentes de materiais bidimensionais baseados em óxidos e sulfetos de molibdênio**, sob orientação do Prof. Dr. ALDO JOSÉ GORGATTI ZARBIN, que após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 18 de Julho de 2019.

ALDO JOSÉ GORGATTI ZARBIN

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

EDSON ROBERTO LEITE

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS)

MÁRCIO PERES DE ARAÚJO

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Valdinei e Sayonara, ao meu irmão,
William, e ao meu namorado, Lucas.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin, pela orientação, amizade e pelos conselhos, tanto científicos, políticos e pessoais, que enriqueceram minha trajetória. Obrigada pela oportunidade de fazer parte do GQM desde a iniciação científica!

À Prof^a. Dr^a. Marcela Mohallem Oliveira e Prof. Dr. Antonio S. Mangrich, pelas contribuições no exame de qualificação.

Ao Prof. Dr. Edson Roberto Leite e Prof. Dr. Márcio Peres de Araújo, pela disponibilidade e contribuição participando da banca de defesa da dissertação.

Ao MackGraphe, Sérgio e Jéssica, pelas medidas de espectroscopia Raman.

À Prof^a. Dr^a Marcela Mohallem e ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (CME-UFPR) pelas medidas de microscopia eletrônica de transmissão.

Ao Leandro, pela ajuda com as medidas de REH.

Aos amigos do GQM (e ex GQMs): Samantha, Laís, Jéssica, Camila (Nipo), Eduardo (Mascote), Victor Hugo, Fábio, Carol, Sergio Humberto (Foz), Daniela, Leandro, Hélio, Cristian, Maria Karolina, João, Caroline, Danielle e Lídia por todas as discussões científicas, pelos cafés, pelas festas e momentos de descontração. Vocês são incríveis e trouxeram mais leveza para os meus dias!

Aos amigos do café: Caprici Matzembacher Fernandes, Beatriz Arruda Valença, Geovane Arruda de Oliveira e Leonardo Luiz Quadros Nascimento (Elétron), pelos ótimos anos juntos na graduação, que concretizaram um carinho que levarei sempre comigo. Por estarem presentes nos melhores e piores momentos dos últimos anos e por sempre terem um ombro amigo para rir ou chorar.

Aos amigos que surgiram em diferentes momentos da minha vida e que ocupam um espaço imenso no meu coração desde então: Abner Melo, Nathan Rodrigues de Lima, Douglas Câmara, Caroline Gbur Bley, Ana Carolina Gadotti, Julia Grigoletti, Anna Milleo, Anna Flávia Maluf, Valnei Francisco de França Filho, Mariana Post Santos, Guilherme de Santana Martins, Ana Cristina Camargo e Silva e Ana Gabriela Texeira. Obrigada pelas conversas, festas, caronas, desabafos e por sempre me apoiarem e terem palavras de conforto (ou uma cerveja na mão!) em momentos difíceis.

À Caprici, por compartilhar e somar tanto na minha vida, por ser fonte de inspiração diária tamanha é a bondade que carrega consigo e por me apresentar ao bolo da tia Katy.

À Laís e Jéssica, pela amizade, carinho e apoio nos momentos difíceis em que eu não acreditava ser capaz de ir além. Estamos juntas nessa vida!

À Cristine, Carlos e Mateus, por sempre terem me recebido e acolhido tão bem. Em especial à Cristine, por todo carinho, cuidado e por ser um exemplo de determinação.

Ao meu irmão, William Schmidt dos Santos, por ser também meu amigo desde sempre, por acreditar no meu potencial e me incentivar, obrigada.

Aos meus pais, Valdinei e Sayonara, pelo amor, por sempre me incentivarem a ser independente e a buscar conhecimento. Por terem me apoiado em cada decisão e comemorado cada conquista, mesmo que isso significasse minha ausência. Sem vocês, nada disso seria possível. Vocês são meu porto seguro!

Ao Lucas, meu melhor amigo e amor, pelo companheirismo, paciência, cuidado e carinho constantes. Por sermos nós sem deixarmos de ser só. Que sorte a nossa por esse encontro!

A todas mulheres que vieram antes de mim e mostraram que nosso lugar é onde nós quisermos, tornando possível a realização do meu sonho.

Ao Departamento de Química da UFPR.

À Universidade Federal do Paraná.

À CAPES pela bolsa concedida.

"Look again at that dot. That's here. That's home. That's us. On it everyone you love, everyone you know, everyone you ever heard of, every human being who ever was, lived out their lives. The aggregate of our joy and suffering, thousands of confident religions, ideologies, and economic doctrines, every hunter and forager, every hero and coward, every creator and destroyer of civilization, every king and peasant, every young couple in love, every mother and father, hopeful child, inventor and explorer, every teacher of morals, every corrupt politician, every "superstar," every "supreme leader," every saint and sinner in the history of our species lived there - on a mote of dust suspended in a sunbeam."

Pale Blue Dot - Carl Sagan.

RESUMO

Este trabalho consiste na obtenção de filmes finos de materiais bidimensionais de óxidos e sulfetos de molibdênio utilizando o método interfacial líquido-líquido, partindo de uma rota sintética simples baseada em uma única reação entre molibdato e sulfeto de amônio em meio ácido. A síntese pode ser realizada em um sistema mono- ou bifásico. Diferentes parâmetros de síntese como tempo, temperatura, presença de oxigênio e concentração dos reagentes foram avaliados. No primeiro caso ocorre a formação de um sólido amorfo constituído por MoO_3 , MoS_3 e MoS_2 (MoX) com morfologia de placas aglomeradas, caracterizado por espectroscopia Raman, difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O segundo caso consiste na formação de um filme fino e transparente na interface líquido-líquido, também constituído da mesma mistura amorfa e com morfologia rugosa. Em baixas concentrações de sulfeto de amônio há a formação de polioxometalatos de molibdênio (V) conhecidos por “molibdênio azul”. Análises de DRX, Raman e MEV revelam que o tratamento térmico da amostra MoX em atmosfera ambiente resulta somente em $\alpha\text{-MoO}_3$, cuja presença de vacâncias de oxigênio e morfologia são controladas com a temperatura utilizada no tratamento térmico, variando de glóbulos a placas lamelares. Entretanto, quando o tratamento térmico da amostra MoX é realizado em atmosfera inerte, é obtido uma mistura entre MoS_2 , MoO_3 e MoO_2 (MoXi), e imagens de MEV evidenciam a dependência da morfologia com a temperatura utilizada. A tentativa de dispersar as amostras MoXi em acetonitrila resultou em uma separação da mistura, com o MoS_2 homogeneamente disperso, e o MoO_3 aglomerado na forma de um sólido facilmente isolado por centrifugação. Experimentos de eletrocinética revelaram a presença de cargas negativas na superfície do MoS_2 disperso que confere elevada estabilização eletrostática para a dispersão. A acetonitrila também atua na esfoliação do MoS_2 , e imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostram a presença de MoS_2 contendo de três à oito camadas. As dispersões foram utilizadas no preparo de filmes finos e transparentes pelo método interfacial líquido-líquido, resultando em filmes altamente homogêneos depositados em diferentes substratos. A caracterização por voltametria cíclica em Na_2SO_4 como eletrólito de suporte revela a alta estabilidade eletroquímica dos filmes obtidos neste trabalho (MoS_2 e MoX) ao longo de 180 ciclos voltamétricos. Ao aplicar os filmes em reações de evolução de hidrogênio (REH) foram constatados baixos valores de sobrepotencial, com o melhor resultado para a amostra MoXf (200 mV para REH, vs REH à $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$).

Palavras-chave: dissulfeto de molibdênio; trióxido de molibdênio; materiais bidimensionais; filmes finos; reação de evolução de hidrogênio.

ABSTRACT

This work consists on the obtainment of two-dimensional materials of molybdenum sulfides and oxides as thin film by interfacial liquid-liquid method, starting from a simple synthetic route based on a single reaction between molybdate and ammonium sulfide in acidic media. The synthesis can be performed in a mono- or biphasic system. Different synthetic parameters such as time, temperature, presence of oxygen and concentration were evaluated. In the first case occurs the formation of an amorphous solid consisting of MoO_3 , MoS_3 and MoS_2 (MoX) with agglomerated plate morphology, confirmed by Raman spectroscopy, X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The second case consists on the formation of a thin and transparent film at the liquid-liquid interface, also composed by an amorphous mixture with rough morphology. At low concentrations of ammonium sulfide there is the formation of molybdenum (V) polyoxometalates known as "molybdenum blue". XRD, Raman and SEM analysis show that when the sample MoX was treating at ambient atmosphere, only $\alpha\text{-MoO}_3$ is obtained, whose presence of oxygen vacancies and morphology are controlled with the temperature used in the heat treatment, ranging from globules to lamellar plates. However, when the heat treatment of the MoX sample is carried out in inert atmosphere, a mixture of MoS_2 , MoO_3 and MoO_2 (MoXi) are obtained and SEM images show the dependence of the morphology with the temperature used. The attempt to disperse the MoXi samples in acetonitrile resulted on the separation of the mixture, with MoS_2 homogeneously dispersed, and the MoO_3 agglomerated as a solid easily isolated by centrifugation. Electrokinetic experiments revealed the presence of negative charges on the surface of disperse MoS_2 that confers electrostatic stabilization for the dispersion. The acetonitrile also acts on the MoS_2 exfoliation and transmission electron microscopy (TEM) images show the presence of three to eight layers. The dispersions were used in the preparation of thin and transparent films by the liquid-liquid interfacial method, resulting on highly homogeneous films deposited over different substrates. The characterization by cyclic voltammetry in Na_2SO_4 as a support electrolyte reveals the very high electrochemical stability of the films obtained in this work (MoS_2 and MoX) during 180 voltammetric cycles. By applying the films in hydrogen evolution reaction (HER) low values of overpotential were founded, with the best result for the sample MoXf (200 mV for HER, vs HER at 0.2 mA cm^{-2}).

Keywords: molybdenum disulfide; molybdenum trioxide; bidimensional materials; thin films; hydrogen evolution reaction.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. EXEMPLO DE MATERIAIS BIDIMENSIONAIS <i>BEYOND GRAPHENE</i> .	17
FIGURA 2. (A) ESQUEMA DA TABELA PERIÓDICA COM OS METAIS E CALCOGÊNIOS QUE COMPÕEM OS TMDS; (B,C) VISTA NA DIREÇÃO DO EIXO C E TRANSVERSAL DE MONOCAMADAS DE TMDS COM COORDENAÇÃO TRIGONAL PRISMÁTICA (B) E OCTAÉDRICA (C), ONDE O METAL POSSUI A COR ROXA E O CALCOGÊNIO A COR AMARELA. A SEQUÊNCIA DO TIPO ABA E ABC REPRESENTAM O EMPILHAMENTO, ONDE AS LETRAS MAIÚSCULAS REPRESENTAM OS CALCOGÊNIOS E AS MINÚSCULAS O METAL.	18
FIGURA 3. ESTRUTURA DOS DIFERENTES POLITIPOS DE MoS ₂ : 1T, 2H E 3R, COM AS RESPECTIVAS CELAS UNITÁRIAS REPRESENTADAS NO RETÂNGULO E A SUA ESTRUTURA EM CAMADAS.	20
FIGURA 4. NANOESTRUTURAS DO TIPO (A, B) NANOTUBO, (C, D) FULERENO E (E, F) MONOCAMADA DE MoS ₂	21
FIGURA 5. ESTRUTURA ORTORRÔMBICA DO α -MoO ₃ , MOSTRANDO SUA ESTRUTURA LAMELAR E O OCTAEDRO MoO ₆ QUE COMPÕE A ESTRUTURA, COM OS DIFERENTES TIPOS DE LIGAÇÃO Mo-O.....	24
FIGURA 6. (A) IMAGEM ÓTICA MOSTRANDO A EVOLUÇÃO DE UM FLAKE DE α -MoO ₃ COM A INTERCALAÇÃO DE H ⁺ AO LONGO DO TEMPO, (B) ENERGIA DO FÓTON VS (AHV) ² DERIVADOS DO ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO FLAKE DE α -MoO ₃ COM A PROGRESSÃO DE H ⁺ E (C) ESPECTRO RAMAN CORRESPONDENTE AOS FLAKES DA IMAGEM ÓTICA EM (A).	25
FIGURA 7. (A) ESQUEMA DE SÍNTESE DO MoS ₂ POR CVD E (B-F) IMAGENS DE MEV MOSTRANDO A EVOLUÇÃO DO CRESCIMENTO DO MoS ₂	27
FIGURA 8. ESQUEMA GERAL DA ESFOLIAÇÃO EM FASE LÍQUIDA DE MATERIAIS BIDIMENSIONAIS.....	29
FIGURA 9. ESQUEMA GENÉRICO DE PREPARO DE FILMES FINOS ATRAVÉS DO MÉTODO INTERFACIAL LÍQUIDO-LÍQUIDO.	31

FIGURA 10. EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO NA INTERFACE LÍQUIDO-LÍQUIDO NA AUSÊNCIA (A) E PRESENÇA DE MoS_2 (B) APÓS 100 MIN APLICANDO UM POTENCIAL DE 0,53 V.....	35
FIGURA 11. ESQUEMA DOS PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS UTILIZADOS NESTE TRABALHO.....	41
FIGURA 12. ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS EM UMA FASE, VARIANDO-SE (A) TEMPO DE SÍNTESE, (B) TEMPERATURA E (C) PRESENÇA DE OXIGÊNIO. (D) DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS MoX-T5 , MoX3 , MoX-T55 E MoX3-Al . TODOS OS ESPECTROS RAMAN FORAM NORMALIZADOS PELA INTENSIDADE DA BANDA EM 820 cm^{-1}	46
FIGURA 13. IMAGENS DE MEV DAS AMOSTRAS: (A) MoX3 (B) MoX-T5 , (C) MoX-T55 E (D) MoX3-Al	48
FIGURA 14. ESPECTRO UV-VIS DA FASE AQUOSA DAS AMOSTRAS MoX-1f E MoX-2f EM (A) E FOTOGRAFIAS DAS FASES AQUOSAS APÓS A SÍNTESE, MoX-1f EM (B) E MoX-2f EM (C).	50
FIGURA 15. (A) ESPECTROS RAMAN DOS FILMES PREPARADOS EM SISTEMA BIFÁSICO COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (A): MoX (PÓ) EM (1), MoX-10f EM (2), MoX-3f EM (3), MoX-2f EM (4) E MoX-1f EM (5); (B) FOTOGRAFIA REPRESENTATIVA DOS FILMES COM A AMOSTRA MoX-10f . OBS: A LINHA TRACEJADA EM (A) MARCA A POSIÇÃO DOS MODOS E_{2g}^1 E A_{1g} , DO MoS_2 E O * REPRESENTA AS BANDAS DO MoS_3	51
FIGURA 16. IMAGENS DE MEV DOS FILMES SINTETIZADOS EM INTERFACE LÍQUIDO-LÍQUIDO. MoX-1f EM (A), MoX-2f EM (B), MoX-3f EM (C) E MoX-10f EM (D).	52
FIGURA 17. CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA E DE DSC DA AMOSTRA MoX EM (A) AR SINTÉTICO E (B) ATMOSFERA INERTE (N_2).....	53
FIGURA 18. (A) FOTOGRAFIA DAS AMOSTRAS MoX200a , MoX450a E MoX600a , RESPECTIVAMENTE (B) ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO, COM A AMOSTRA CONTROLE MoX EM (1), MoX200a (2), MoX450a (3) E MoX600a (4) E AMPLIAÇÃO DA REGIÃO DAS BANDAS DE MoS_2 E MoS_3 MARCADOS COM *	55

FIGURA 19. (A) DIFRATOGRAMAS DE RAO X DO PÓ DAS AMOSTRAS TRATADAS EM ATMOSFERA AMBIENTE (1) MoX, (2) MoX200a, (3) MoX450a E (4) MoX600a. (B) CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA COLETADA EM AR SINTÉTICO DAS AMOSTRAS APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO EM ATMOSFERA AMBIENTE.....	56
FIGURA 20. IMAGENS DE MEV DAS AMOSTRAS TRATADAS TERMICAMENTE A 450 °C E 600 °C. A AMOSTRA MoX450a APRESENTOU DIFERENTES MORFOLOGIAS (A-C) E A AMOSTRA MoX600a APRESENTOU MORFOLOGIA DE PLACAS RETANGULARES POR TODA A AMOSTRA (D-F).....	58
FIGURA 21. ESPECTROS RAMAN REPRESENTATIVOS DAS AMOSTRAS APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO EM ATMOSFERA INERTE. EM (A) MoX200i, (B) MoX370i, (C) MoX450i, (D) MoX600i E (E) MoX800i.....	60
FIGURA 22. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS (A) MoX, (B) MoX200i, (C) MoX370i, (D) MoX450i, (E) MoX600i E (F) MoX800i.	62
FIGURA 23. IMAGENS DE MEV DOS SÓLIDOS TRATADOS TERMICAMENTE EM ATMOSFERA INERTE, (A) MoX370i, (B) MoX450i, (C) MoX600i E (D) MoX800i....	63
FIGURA 24. (A) FOTOGRAFIA DA DISPERSÃO EM MAIOR VOLUME COM O SÓLIDO QUE NÃO DISPERSA AO FINAL DE 3 H DE SONICAÇÃO DA AMOSTRA MoX370i, (B) FOTOGRAFIA DO SOLVENTE (ESQUERDA) E DA DISPERSÃO DA AMOSTRA MoX370i (DIREITA) SOB O FEIXE DE UM LASER, MOSTRANDO O EFEITO TYNDALL, (C) ESPECTRO RAMAN CARACTERÍSTICO DO SÓLIDO COLETADO AO TÉRMINO DA DISPERSÃO DE MAIOR VOLUME DA AMOSTRA MoX370i E ESPECTROS UV-VIS DAS AMOSTRAS MoXi DISPERSAS EM ACETONITRILA COM (D) 3 H, (E) 6 H E (F) 9 H DE SONICAÇÃO.	65
FIGURA 25. (A) ESPECTROS RAMAN DAS DISPERSÕES EM Si E (B) AMPLIAÇÃO DA REGIÃO DAS BANDAS DO MoS ₂ . A BANDA INTENSA EM 520 cm ⁻¹ É ATRIBUÍDA AO SUBSTRATO DE Si.....	67
FIGURA 26. EXPERIMENTO DE ELETROQUÍMICA DA DISPERSÃO MoX370i COM 3 H DE SONICAÇÃO (A) NO INÍCIO E (B) APÓS UMA HORA APLICANDO UM POTENCIAL DE + 4 mV E (C) NO INÍCIO E (D) APÓS UMA HORA APLICANDO UM POTENCIAL DE – 4 mV.	68

FIGURA 27. (A) FOTOGRAFIA DA DISPERSÃO RECÉM PREPARADA COM 9 H DE SONICAÇÃO, (B) FOTOGRAFIA DA DISPERSÃO APÓS 60 DIAS DO SEU PREPARO, ESPECTRO UV-VIS DAS DISPERSÕES RECÉM PREPARADAS E APÓS 60 DIAS DAS AMOSTRAS (C) MoX370i, (D) MoX450i, (E) MoX600i E (F) MoX800i.69

FIGURA 28. IMAGENS DE MET DAS DISPERSÕES DAS AMOSTRAS MoX370i (A, C) E MoX800i (B, D) COM 3 H DE SONICAÇÃO.70

FIGURA 29. (A) FOTOGRAFIA DO FILME GERADO COM A DISPERSÃO DA AMOSTRA MoX370i UTILIZANDO O MÉTODO INTERFACIAL LÍQUIDO-LÍQUIDO E (B) FOTOGRAFIA DOS FILMES FORMADOS COM AS DISPERSÕES MoX370i, MoX450i, MoX600i E MoX800i, COM DIFERENTES TEMPOS DE SONICAÇÃO E ESPECTROS UV-VIS DAS AMOSTRAS MoX370i, MoX450i, MoX600i E MoX800i COM DIFERENTES TEMPOS DE SONICAÇÃO: (C) 3 H, (D) 6 H E (E) 9H.72

FIGURA 30. ESPECTROS RAMAN REPRESENTATIVOS DOS FILMES (A) MoX370i-f, (B) MoX450i-f, (C) MoX600i-f, (D) MoX800i-f COM DIFERENTES TEMPOS DE DISPERSÃO, (E) IMAGEM ÓTICA, (F) MAPEAMENTO RAMAN DA INTENSIDADE DAS BANDAS EM 383 cm^{-1} E 408 cm^{-1} DO MoS₂ E (G) ESPECTROS PONTUAIS NA REGIÃO DESTACADA DE MESMA COR NA IMAGEM ÓTICA (E) DA AMOSTRA MoX370i-3f.73

FIGURA 31. ESPECTROS RAMAN AMPLIADOS NA REGIÃO DOS MODOS VIBRACIONAIS A_{1g} E E_{2g}^1 DOS FILMES MoX370i-f (A), MoX450i-f (B), MoX600i-f (C) E MoX800i-f (D) COM DIFERENTES TEMPOS DE DISPERSÃO.75

FIGURA 32. IMAGENS DE MET DO FILME MoX370i-3f (A) NO MODO CAMPO CLARO, (B) NO MODO CAMPO ESCURO, (C) E (D) EM DIFERENTES REGIÕES DA AMOSTRA, MOSTRANDO O EMPILHAMENTO DE ALGUMAS CAMADAS DE MoS₂.76

FIGURA 33. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS FILMES COM 6 H DE SONICAÇÃO (A) E SUA AMPLIAÇÃO NA REGIÃO ENTRE $5-20^\circ$, DAS AMOSTRAS (1) MoX370i-6f, (2) MoX450i-6f, (3) MoX600i-6f E (4) MoX800i-6f.77

FIGURA 34. IMAGENS DE MEV DOS FILMES (A) MoX370i-6f, (B) MoX450i-6f, (C) MoX600i-6f E (D) MoX800i-6f EM SUBSTRATOS DE Si.78

FIGURA 35. VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DOS FILMES MoXI370i-3f, MoX450i-3f, MoX600i-3f, MoX800i-3f E MoX-10f EM Na ₂ SO ₄ 1,0 MOL L ⁻¹ COM VELOCIDADE DE VARREDURA DE 50 mV S ⁻¹	79
FIGURA 36. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DAS AMOSTRAS (A) MoX370i-3f, (B) MoX450i-3f, (C) MoX600i-3f E (D) MoX800i-3f APÓS 1 E 180 CICLOS VOLTAMÉTRICOS. VELOCIDADE DE VARREDURA DE 50 mV S ⁻¹	81
FIGURA 37. PORCENTAGEM DE CARGA DOS VOLTAMOGRAMAS APÓS 180 CICLOS VOLTAMÉTICOS EM Na ₂ SO ₄ 1,0 MOL L ⁻¹ PARA AS AMOSTRAS (A) MoX370i-3f, (B) MoX450i-3f, (C) MoX600i-3f E (D) MoX800i-3f.	82
FIGURA 38. (A) CURVAS DE POLARIZAÇÃO DOS FILMES EM H ₂ SO ₄ 0,5 MOL L ⁻¹ EM SUBSTRATO DE ITO E (B) OS CORRESPONDENTES GRÁFICOS DE TAFEL.	83
FIGURA 39. RESUMO DOS RESULTADOS APRESENTADOS NA SÍNTESE DE MATERIAIS BASEADOS EM ÓXIDOS E SULFETOS DE MOLIBDÊNIO.	86

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. AMOSTRAS GERADAS E TEMPERATURAS UTILIZADAS NO TRATAMENTO TÉRMICO DA AMOSTRA MoX_3 . O SUBSCRITO “a” INDICA O TRATAMENTO TÉRMICO REALIZADO EM ATMOSFERA AMBIENTE E O SUBSCRITO “i” INDICA O TRATAMENTO TÉRMICO EM ATMOSFERA INERTE..39

TABELA 2. VALORES DE ATIVIDADE, TIPOS DE ELETRODO, ELETRÓLITOS, SOBREPOTENCIAL E COEFICIENTE ANGULAR OBTIDO NO GRÁFICO DE TAFEL PARA OS FILMES OBTIDOS NESTE TRABALHO E REPORTADOS NA LITERATURA PARA REH.....84

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

2D – materiais bidimensionais

h-BN – nitreto de boro hexagonal

BP – do inglês *Black Phosphorous* (fósforo negro)

TMDs – do inglês *Transition Metals Dichalcogenides* (Dicalcogenetos de metais de transição)

TMOs – do inglês *Transition Metals Oxides* (Óxidos de metais de transição)

FETs – do inglês *Field Effect Transistor* (Transistores de Efeito de Campo)

DO – densidade óptica

Qox – carga do processo de oxidação

Qred – carga do processo de redução

REH – reação de evolução de hidrogênio

REO – reação de evolução de oxigênio

CVD – do inglês *Chemical Vapor Deposition* (Deposição Química em Fase Vapor)

MET – microscopia eletrônica de transmissão

NMP – N-metil-2-pirrolidona

CHP – N-ciclohexil-2-pirrolidona

MEV – microscopia eletrônica de varredura

DRX – difratometria de raios X

DSC – do inglês *differential scanning calorimetry* (calorimetria de varredura diferencial)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 MATERIAIS BIDIMENSIONAIS ANÁLOGOS AO GRAFENO	16
1.2 DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO – MoS ₂	19
1.3 TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO – MoO ₃	23
1.4 SÍNTESE E ESFOLIAÇÃO DE MATERIAIS BIDIMENSIONAIS	26
1.5 PROCESSAMENTO DE MATERIAIS ATRAVÉS DO MÉTODO INTERFACIAL LÍQUIDO-LÍQUIDO.....	30
1.6 REAÇÕES DE EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO	31
2 OBJETIVOS.....	36
2.1.1 Objetivo geral	36
2.1.2 Objetivos específicos.....	36
3 METODOLOGIA	37
3.1 REAGENTES	37
3.2 SÍNTESE DAS AMOSTRAS.....	37
3.3 TRATAMENTO TÉRMICO	38
3.4 DISPERSÃO E PREPARO DE FILME DAS AMOSTRAS OBTIDAS PELO TRATAMENTO TÉRMICO	39
3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1 SÍNTESE MONOFÁSICA.....	44
4.2 SÍNTESE BIFÁSICA.....	49
4.3 TRATAMENTO TÉRMICO DA AMOSTRA OBTIDA EM UMA ÚNICA FASE.....	53
4.3.1 Tratamento térmico em atmosfera ambiente.....	54
4.3.2 Tratamento térmico em atmosfera inerte.....	59
4.4 DISPERSÃO DAS AMOSTRAS TRATADAS EM ATMOSFERA INERTE	63
4.5 FILMES FINOS DAS AMOSTRAS TRATADAS EM ATMOSFERA INERTE	71
4.6 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E AVALIAÇÃO DOS FILMES FRENTE À REAÇÕES DE EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO.....	79
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	87
5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	88
REFERÊNCIAS.....	90
ANEXO 1 – INFORMAÇÕES ACADÊMICAS.....	109

ANEXO II – PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	110
--	------------

1 INTRODUÇÃO

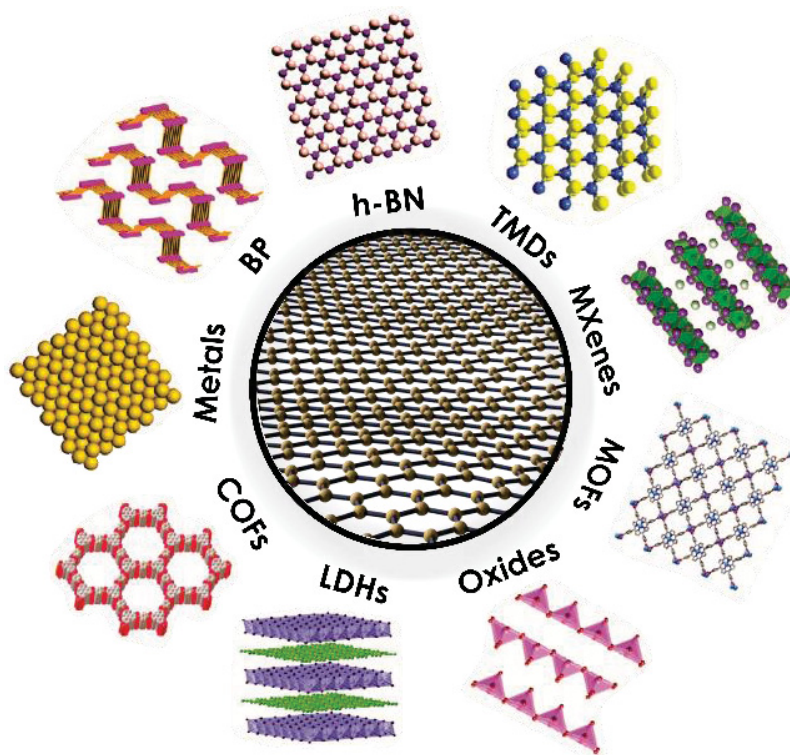
1.1 MATERIAIS BIDIMENSIONAIS ANÁLOGOS AO GRAFENO

O grafeno é formado por redes hexagonais planares de átomos de carbono com hibridização sp^2 .^[1] Sua estrutura é a base de outros alótropos de carbono, como os fulerenos, nanotubos de carbono e grafite. O grafeno foi isolado pela primeira vez em 2004 e uma monocamada possui a espessura de um átomo de carbono, entretanto suas dimensões laterais podem chegar a micrometros, o que confere propriedades únicas ao material, como alta condutividade térmica, alta resistência mecânica, alta mobilidade de portadores de carga e elevada área superficial, tornando-o foco de pesquisa na comunidade acadêmica pela possibilidade de aplicações em diferentes áreas.^[2] Com isso, despertou-se o interesse em novos materiais bidimensionais (2D), atualmente conhecidos como *beyond graphene*, cujas pesquisas avançaram rapidamente, tornando possível a síntese de monocamadas de materiais que antigamente existiam apenas na teoria, como semicondutores dos grupos IV e II-VI, como o siliceno e germaneno.^[3]

Dentre os materiais bidimensionais, temos o nitreto de boro hexagonal (h-BN), o fósforo negro (do inglês *Black Phosphorous*, BP), os dicalcogenetos de metais de transição (do inglês *Transition Metal Dichalcogenides* - TMD), os óxidos de metais de transição (do inglês, *Transition Metal Oxides* – TMO) entre outros, cujas estruturas esquemáticas estão representadas na FIGURA 1. O h-BN *bulk* possui uma estrutura similar à do grafite, constituído de átomos de B e N igualmente distribuídos em uma rede hexagonal com hibridização sp^2 , pertencendo ao grupo espacial $P6_3/mmc$. Os átomos de B e N estão ligados covalentemente no plano e por interações de van der Waals entre as lamelas, possibilitando a obtenção do material na sua forma 2D.^[4,5] Devido à semelhança estrutural com o grafite na forma *bulk*, e por consequência, com o grafeno na sua forma 2D, o h-BN é comparado ao análogo de carbono, sendo denominado “grafeno branco”. Entretanto, suas propriedades eletrônicas são bastante distintas, pois o h-BN é isolante, tendo uma janela de *bandgap* entre 3,6 eV a 7,1 eV,^[6–8] tornando-o promissor para aplicações como material dielétrico.^[9] Outras aplicações possíveis para o h-BN é como passivante, devido à alta estabilidade química e térmica, especialmente na proteção de outros materiais bidimensionais que possuem uma superfície mais reativa ou mesmo em

células solares sensibilizadas por corante para evitar a recombinação de par elétron-buraco.^[10,11]

FIGURA 1. EXEMPLO DE MATERIAIS BIDIMENSIONAIS *BEYOND GRAPHENE*.



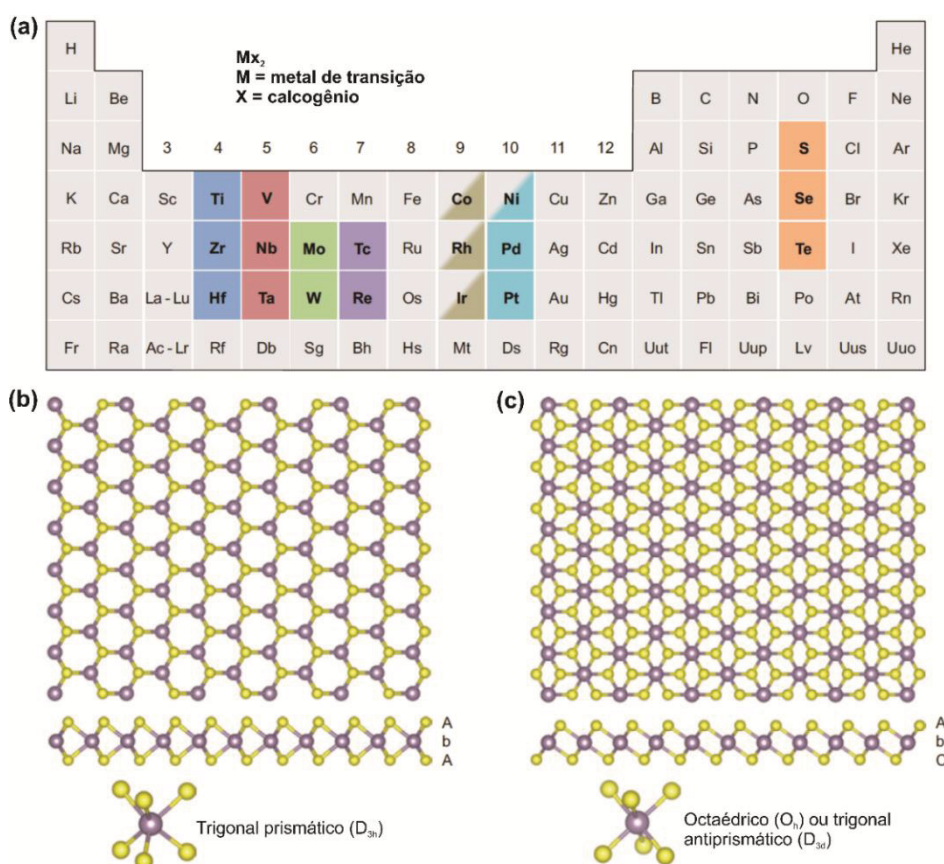
FONTE: adaptado de Zhang e colaboradores.^[12]

O BP é um alótropo de fósforo que cristaliza em uma estrutura ortorrômbica, com grupo espacial *Cmca*. Em uma monocamada o átomo de fósforo está covalentemente ligado a outros três átomos, formando uma estrutura de “favo de mel franzida”.^[13,14] Seu *bandgap* também é modulável, indo de 0,3 eV para o BP *bulk* para ~ 2 eV para a monocamada. O BP é um material anisotrópico, ou seja, algumas das suas propriedades variam de acordo com a direção na qual é medida, como por exemplo sua resistência mecânica, que apresenta módulo de Young de 21,9 N m⁻¹ na direção x e 56,3 N m⁻¹ na direção y.^[15] Uma das limitações na utilização do BP provém da sua instabilidade ao ar, água e luz, ocasionando a sua degradação^[16] de modo que muitos trabalhos buscam formas de proteger o BP, como funcionalização,^[17,18] encapsulamento^[10] e formação de compósitos.^[19]

Os TMDs são uma classe de materiais bidimensionais que possuem fórmula geral MX₂ com M = metais de transição e X = calcogênios. Na FIGURA 2a é possível observar os metais que formam uma estrutura lamelar (grupos 4-7) e os que estão

parcialmente pintados formam estruturas não-lamelares (grupos 8-10). Nos compostos lamelares cada camada possui entre 6-7 Å, constituída de um átomo de metal empacotado entre dois átomos de calcogênio. Como outros materiais bidimensionais, as ligações intra-camadas são covalentes e as inter-camadas ocorrem por interações de van der Waals.^[20,21] A coordenação do átomo metálico geralmente é trigonal prismática ou octaédrica, que muitas vezes é distorcida (também denominada de trigonal antiprismática), como observado na FIGURA 2b e 2c, respectivamente. A coordenação termodinamicamente estável irá depender da combinação entre o metal de transição e o calcogênio, e estudos sugerem que a estabilidade da monocamada dos TMDs provém da formação de uma estrutura ondulada, de maneira similar ao observado para o grafeno.^[21,22]

FIGURA 2. (A) ESQUEMA DA TABELA PERIÓDICA COM OS METAIS E CALCOGÊNIOS QUE COMPÕEM OS TMDs; (B,C) VISTA NA DIREÇÃO DO EIXO C E TRANSVERSAL DE MONOCAMADAS DE TMDs COM COORDENAÇÃO TRIGONAL PRISMÁTICA (B) E OCTAÉDRICA (C), ONDE O METAL POSSUI A COR ROXA E O CALCOGÊNIO A COR AMARELA. A SEQUÊNCIA DO TIPO AbA E AbC REPRESENTAM O EMPILHAMENTO, ONDE AS LETRAS MAIÚSCULAS REPRESENTAM OS CALCOGÊNIOS E AS MINÚSCULAS O METAL.



FONTE: adaptado de Chhowalla e colaboradores.^[20]

Os TMDs apresentam diferentes polimorfos, sendo os mais comuns as fases 1T, 2H e 3R, onde as letras são referentes a trigonal, hexagonal e romboédrica, respectivamente, e os números são referentes ao número de unidades X-M-X presentes na cela unitária. A estrutura eletrônica dos TMDs depende fortemente do número de elétrons d do metal e do seu ambiente de coordenação. Por exemplo, centros metálicos com coordenação octaédrica (D_{3d}) formam orbitais degenerados d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ (e_g) e d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} (t_{2g}) podendo acomodar os elétrons d dos TMDs, mas os orbitais d de centros metálicos com coordenação trigonal prismática (D_{3h}) desdobram em três grupos de orbitais, d_{z^2} (a_1), $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} (e) e d_{xz} , d_{yz} (e'), que possui um *gap* variável entre os dois primeiros grupos (~ 1 eV), de modo que a estrutura eletrônica dos TMDs varia de acordo com o preenchimento progressivo dos orbitais d dos grupos 4-10, dando origem a semicondutores como o 2H-MoS₂, que possui os orbitais preenchidos e configuração d^2 , metais como o 2H-NbSe₂ e 1T-ReS₂, que possuem os orbitais parcialmente preenchidos e configuração d^1 e d^3 , respetivamente, e até mesmo supercondutores como o PdTe₂, que possui os orbitais preenchidos e configuração d^6 .^[23]

Os TMOs possuem uma amplitude de metais que podem ser utilizados, sendo os mais comuns o MoO₃, WO₃, Ga₂O₃ e V₂O₅ que já possuem estruturas lamelares, facilitando a esfoliação para formar materiais 2D, com a vantagem de serem estáveis à exposição ao ar e água. Outros óxidos, como os de titânio e zinco, não cristalizam em estruturas lamelares, de modo que a sua esfoliação é feita até a menor estrutura estratificada possível. Devido à amplitude de estruturas e metais que podem ser utilizados para a formação dos óxidos, suas propriedades são moduláveis, o que é desejável para o desenvolvimento de novos materiais.^[24]

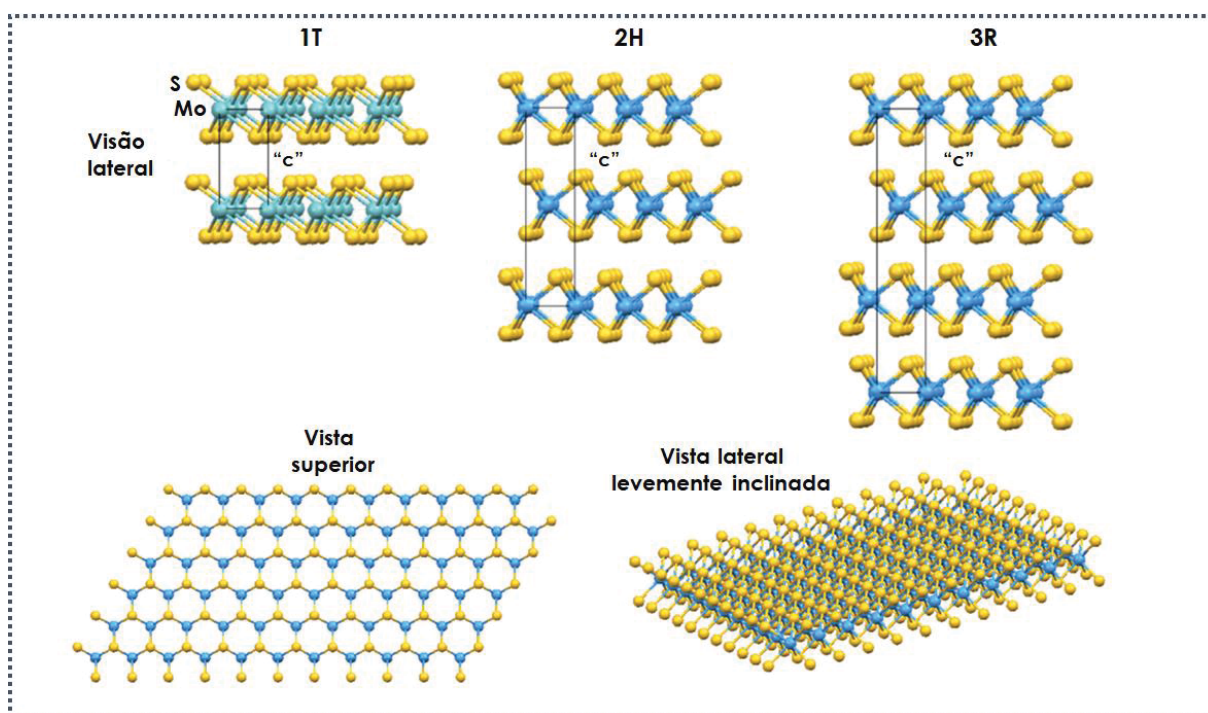
Dentre as classes de materiais *beyond graphene* existem alguns que possuem o molibdênio em sua composição, como o MoS₂ e MoO₃, que serão abordados com maior profundidade nas próximas sessões.

1.2 DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO – MoS₂

O dissulfeto de molibdênio, MoS₂, é um dos compostos de molibdênio mais estudados e é formado por ligações entre dois planos hexagonais de átomos de S e um plano intermediário de átomos de Mo, onde o enxofre está no estado de oxidação -2 e o molibdênio no estado de oxidação +4. O MoS₂ apresenta três

polítipos: 1T, 2H e 3R, sendo que as fases 1T e 3R são metaestáveis. A fase 1T possui átomos de Mo coordenados octaédricamente por átomos de S e Mo para formar a cela unitária. A fase 2H possui uma coordenação trigonal prismática com duas unidades S-Mo-S por cela unitária. Por último, a fase 3R também possui coordenação prismática trigonal, porém contendo três unidades S-Mo-S por cela unitária, FIGURA 3. A estrutura de bandas destes materiais também difere, onde as fases 2H e 3R são semicondutoras e a fase 1T é metálica. Como nas camadas de grafeno no grafite, as camadas S-Mo-S também estão ligadas por interações de van der Waals, de modo que estas camadas se movem facilmente uma contra a outra, fazendo com que o MoS_2 *bulk* seja muito utilizado como lubrificante.^[25]

FIGURA 3. ESTRUTURA DOS DIFERENTES POLÍTIPOS DE MoS_2 : 1T, 2H E 3R, COM AS RESPECTIVAS CELAS UNITÁRIAS REPRESENTADAS NO RETÂNGULO E A SUA ESTRUTURA EM CAMADAS.

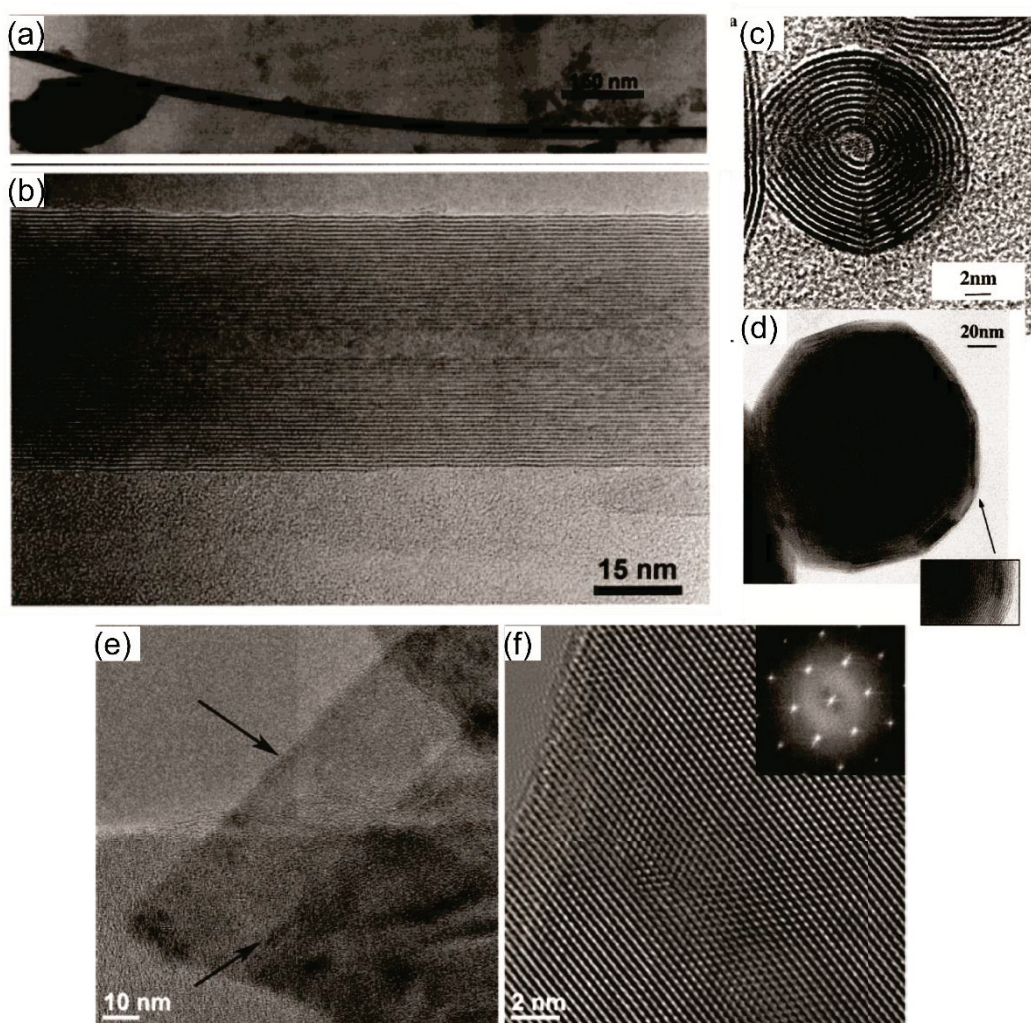


FONTE: Adaptada de Wypych.^[26]

O desenvolvimento de nanoestruturas de MoS_2 com diferentes dimensionalidades (indo do 0D ao 3D) acompanharam as descobertas envolvendo os alótropos de carbono, como o fulereno que foi descoberto em 1985,^[27] os nanotubos de carbono em 1991^[28] e mais recentemente o isolamento do grafeno em 2004.^[29] Não tardou para que os análogos inorgânicos destes três alótropos de

carbono fossem sintetizados (ou esfoliados, no caso da forma 2D), como pode ser visualizado nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da FIGURA 4a-f. Os métodos de síntese envolvendo a obtenção de nanotubos e fulerenos de MoS₂ foram reportados no final da década de 1990 e início dos anos 2000,^[30–36] e mais recentemente sua forma bidimensional,^[37] que ganhou destaque devido às propriedades que emergem em monocamadas de MoS₂.

FIGURA 4. NANOESTRUTURAS DO TIPO (A, B) NANOTUBO, (C, D) FULERENO E (E, F) MONOCAMADA DE MoS₂.



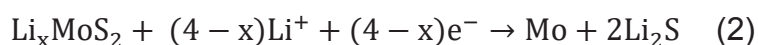
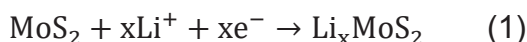
FONTE: adaptado das referências.^[31,36,38]

As propriedades eletrônicas do MoS₂ sofrem mudanças consideráveis ao diminuir o número de camadas, e estudos de fotoluminescência e absorção ótica mostraram que o material possui um *bandgap* direto de um semiconductor igual a 1,8 eV, enquanto o MoS₂ *bulk* apresenta um *bandgap* indireto no valor de 1,2 eV.^[39]

Essa transição de *bandgap* indireto-direto aumenta drasticamente o rendimento quântico de fotoluminescência ($\sim 10^4$), mostrando que essa propriedade é exclusiva em monocamadas do material e também da estrutura 2H, pois a fase 1T não apresenta fotoluminescência.^[40] A mobilidade dos transportadores de carga também é afetada pelo confinamento quântico que ocorre ao diminuir o número de camadas, pois uma monocamada de MoS₂ apresenta mobilidade entre 0,1-10,0 cm² V⁻¹ s⁻¹, enquanto o MoS₂ *bulk* apresenta mobilidade entre 30-60 cm² V⁻¹ s⁻¹.^[41,42] Entretanto, ao adicionar um material dielétrico entre a monocamada de MoS₂ é possível aumentar a mobilidade dos portadores de carga do mesmo, podendo chegar a 200 cm² V⁻¹ s⁻¹, que o torna promissor na utilização de transistores de efeito de campo (FETs).^[41,43] A estrutura eletrônica do MoS₂ também se mostrou sensível à tensão mecânica, podendo ter seu *bandgap* modulado com valores menores do que os necessários para modular o *bandgap* do grafeno.^[44] O grupo de ponto do MoS₂ também varia ao diminuir o número de camadas. O 2H-MoS₂ *bulk* pertence ao grupo de ponto D_{6h}, com quatro modos ativos no Raman, denominados A_{1g}, E_{1g}, E_{2g}¹ e E_{2g}²,^[45] enquanto uma monocamada de MoS₂ pertence ao grupo de ponto D_{3h}, com três modos ativos no Raman, denominados A₁', E' e E''.^[46]

As aplicações para materiais baseados em MoS₂ são abundantes. Cálculos teóricos sugerem que a energia livre de ligação do hidrogênio com as ligações terminais do Mo são próximas com as de hidrogênio-Pt, tornando-o um substituto promissor, pela abundância e baixo preço, como catalisador em reações de evolução de hidrogênio e oxigênio (REH e REO, respectivamente).^[47] Ainda que altas atividades frente à REH tenham sido obtidas, o mecanismo ainda é inconclusivo, devido à complexidade da reação, que provavelmente é mediada pela distribuição de tamanho de partículas e espessura, de modo que o desenvolvimento de uma monocamada de MoS₂ com controle de sítios ativos nas bordas dos materiais proporcionaria um grande avanço na área.^[48] A aplicação do MoS₂ como cátodo de bateria íon-lítio foi reportado na década de 80,^[49-51] entretanto na época a forma *bulk* do material era utilizada. Nas últimas décadas, além da aplicação como cátodo, nanomateriais baseados em MoS₂ têm sido utilizados como ânodos de baterias, alcançando capacidades de 1300 mAhg⁻¹ (maiores capacidades estão relacionadas à maiores quantidades de carga acumulada) com alta estabilidade ao longo dos ciclos^[52] e como supercapacitores.^[53,54] O espaçamento entre as lamelas

do MoS₂ permite que ocorra a intercalação de íons na sua estrutura, que possibilita o armazenamento de energia através da entrada e saída dos íons, com o concomitante processo de oxirredução, conforme mostrado na EQUAÇÃO 1 e 2. Porém, o processo de intercalação pode danificar a estrutura do material, diminuindo sua estabilidade, e a formação de monocamadas de MoS₂ pode evitar que isso ocorra, pois a interação com os íons irá acontecer preferencialmente na superfície e não entre as lamelas.^[55]

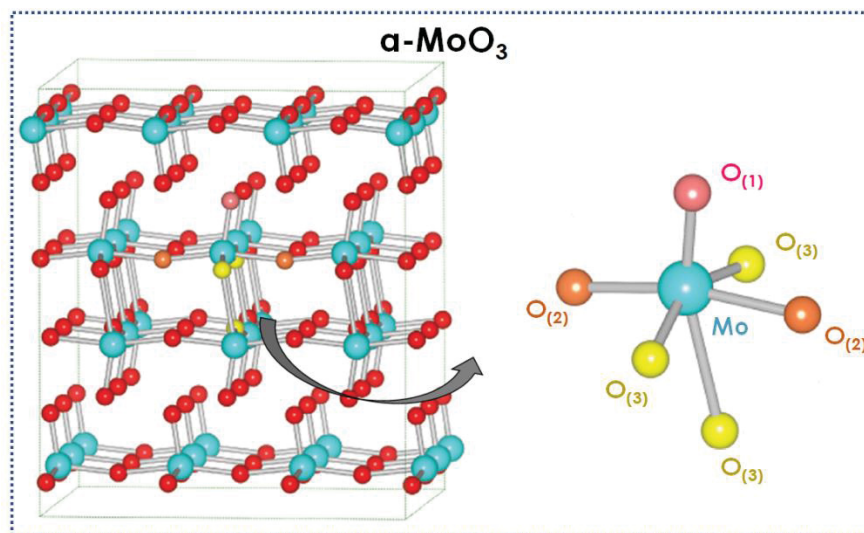


Outras aplicações possíveis estão entre dispositivos fotovoltaicos,^[56] fotocatalisador,^[57] diodos,^[58] entre outros.

1.3 TRIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO – MoO₃

O MoO₃ geralmente é encontrado em duas fases cristalinas, a α -MoO₃ que é termodinamicamente estável e a fase β -MoO₃, que é metaestável.^[59] A estrutura ortorrômbica da fase α pertence ao grupo espacial *Pbnm*, com parâmetros de cela $a = 3,962 \text{ \AA}$, $b = 13,855 \text{ \AA}$ e $c = 3,699 \text{ \AA}$. Cada camada é constituída de duas subcamadas compostas por octaedros distorcidos (MoO₆) e possui três oxigênios diferentes na estrutura cristalina, Figura 5. O O₍₁₎ consiste do oxigênio terminal, coordenado a apenas um centro de Mo; o O₍₂₎ é um oxigênio em ponte com dois centros metálicos de Mo; e o O₍₃₎ é triplamente coordenado e é simétrico a dois centros de Mo, entre as subcamadas. As ligações entre as camadas são fracas, sendo constituídas de interações de van der Waals.^[26,59] A fase β possui uma estrutura monoclinica (do tipo ReO₃) e o octaedro (MoO₆) nesse caso não forma uma estrutura em camadas como o α -MoO₃, o que faz com que essa fase não seja passível de esfoliação. Além disso, é reportado que acima de 350 °C ocorre a transformação espontânea entre as fases $\beta \rightarrow \alpha$.^[60] Dentre as propriedades que diferem entre as duas fases estão o índice de refração, o valor do *bandgap* e a resistência mecânica.^[60]

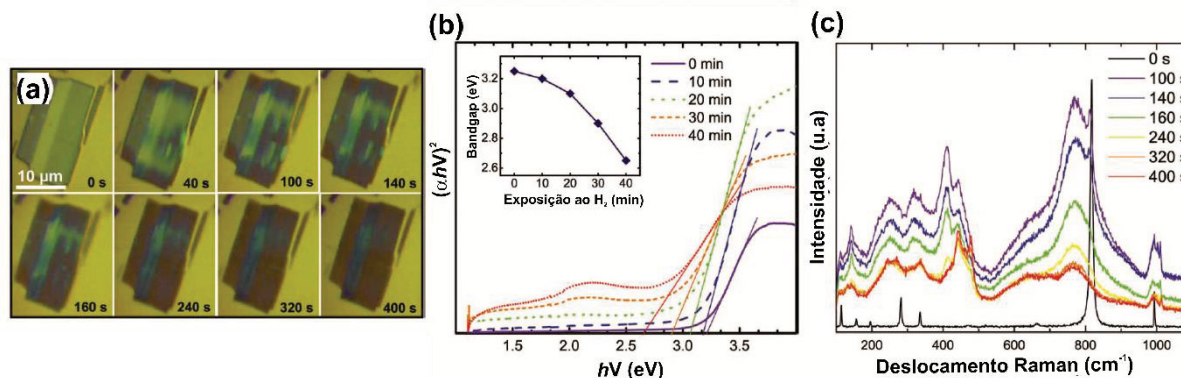
FIGURA 5. ESTRUTURA ORTORRÔMBICA DO α -MoO₃, MOSTRANDO SUA ESTRUTURA LAMELAR E O OCTAEDRO MoO₆ QUE COMPÕE A ESTRUTURA, COM OS DIFERENTES TIPOS DE LIGAÇÃO MO-O.



FONTE: adaptado de Scanlon *et al.*[61]

É reportado que o *bandgap* do α -MoO₃ é superior a 3 eV, mas existem diferentes abordagens para a sua modulação, como por exemplo a formação do “bronze de molibdênio” (H_xMoO₃), FIGURA 6a, que é formado com a intercalação de íons H⁺ na estrutura cristalina do óxido, liberando H₂O para o ambiente e concomitantemente gerando vacâncias de oxigênio na estrutura cristalina, que dá origem a óxidos subestequiométricos do tipo MoO_{3-x}, fazendo com que espécies de Mo (VI) próximas aos sítios de oxigênio sejam reduzidas para Mo (V). Esse processo de redução injeta elétrons na banda de condução do material, mudando o valor do seu *bandgap*, de 3,25 eV para valores que podem chegar a ser inferiores a 2 eV, após um maior período de exposição ao H_{2(g)}, FIGURA 6b.[62,63] A presença de vacâncias no óxido é confirmada por espectroscopia Raman, pois ocorre a diminuição de intensidade da banda característica do α -MoO₃ em 820 cm⁻¹ e surge um ombro em 780 cm⁻¹, deslocamento característico de óxidos subestequiométricos, FIGURA 6c.[64]

FIGURA 6. (A) IMAGEM ÓTICA MOSTRANDO A EVOLUÇÃO DE UM FLAKE DE α -MoO₃ COM A INTERCALAÇÃO DE H⁺ AO LONGO DO TEMPO, (B) ENERGIA DO FÓTON VS $(\alpha h\nu)^2$ DERIVADOS DO ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO FLAKE DE α -MoO₃ COM A PROGRESSÃO DE H⁺ E (C) ESPECTRO RAMAN CORRESPONDENTE AOS FLAKES DA IMAGEM ÓTICA EM (A).



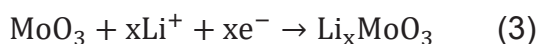
FONTE: adaptado de Balendhran e colaboradores.^[62]

Uma consequência da intercalação de íons na estrutura cristalina do α -MoO₃ e formação dos óxidos subestequiométricos é a mudança de coloração que ocorre no material, variando de incolor à azul, tornando-o um candidato em potencial para aplicações electrocrômicas. Misturas entre MoO₃/WO₃ e MoO₃/Nb₂O₅ mostraram resultados superiores aos materiais isolados, alcançando eficiências electrocrômicas de 149,0 cm² C⁻¹, que é a razão entre a densidade ótica (DO) e a carga do processo de oxidação ou redução (Q_{ox} ou Q_{red}). Maiores valores da razão DO/Q estão associados a maiores eficiências, pois isso indica que uma maior variação na absorbância ocorre com baixos valores de cargas, além de transmitâncias elevadas e bons tempos de resposta, características necessárias em materiais para essa aplicação.^[65,66] Yao e colaboradores reportaram o comportamento fotocromico de filmes de MoO₃ após uma polarização catódica em eletrólito orgânico, abrindo novas possibilidades para a fabricação de dispositivos.^[61,67,68]

Filmes finos de α -MoO₃ tem sido extensivamente utilizados em células solares orgânicas e em diodos emissores de luz orgânicos como injetor/extrator de buracos e como camada para geração e recombinação de cargas.^[69,70] Metais de óxidos de transição atuam na proteção da camada orgânica evitando sua degradação, e no caso do α -MoO₃ também é possível obter filmes transparentes, sendo reportado transmitâncias de 80% na região do vermelho no espectro visível.^[71]

A estrutura em camadas do α -MoO₃ permite a intercalação de íons, como o Li⁺, que é desejável para aplicações em baterias de íon-lítio.^[72] O processo de

intercalação ocorre em dois estágios, o primeiro segundo a EQUAÇÃO 3, que ocorre em um potencial em torno de 1,5 V e o segundo estágio de acordo com a EQUAÇÃO 4, em um potencial de 0,7 V. A princípio a formação do Li_2O é irreversível, mas ao usar nanopartículas de MoO_3 foi observado a reversibilidade do processo, que pode ser atribuído a um menor comprimento de difusão e maior área superficial do material.^[72,73]



Apesar de possuir propriedades bastante interessantes, é necessário que o material seja processado na forma de filme fino e que tanto o método de deposição como de síntese seja simples, viabilizando assim a aplicação do $\alpha\text{-MoO}_3$ em diferentes áreas.

1.4 SÍNTESE E ESFOLIAÇÃO DE MATERIAIS BIDIMENSIONAIS

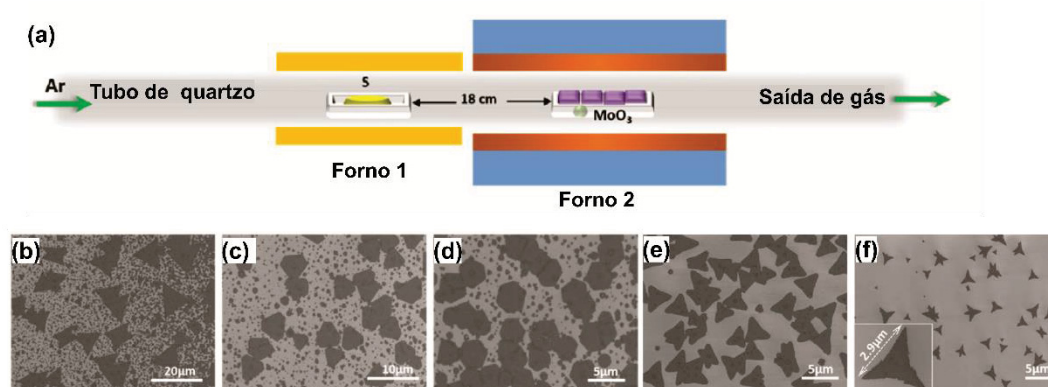
Um dos grandes desafios para a utilização de materiais bidimensionais é o método de síntese empregado, devido ao custo, nível de dificuldade, rendimento e qualidade do material final, isto é, com poucos defeitos na estrutura cristalina, com controle do número de camadas e com folhas largas no plano basal. O MoS_2 bidimensional é preparado através de rotas físicas e químicas. Os métodos físicos geralmente envolvem muita energia, como ablação a laser e arco elétrico. Dentre os métodos químicos têm-se a deposição química em fase vapor (CVD, do inglês *Chemical Vapor Deposition*), síntese solvotérmica e sonoquímica, decomposição e *annealing*, entre outros.^[74] Para a obtenção do 2D- MoS_2 , a abordagem *top down* mais utilizada tem sido a esfoliação física e química do MoS_2 *bulk* e dentro dos métodos *bottom up* a síntese por CVD e tratamento hidrotermal estão entre as mais utilizadas.

A síntese por ablação a laser geralmente é realizada pela vaporização de MoS_2 *bulk* através da incidência de um laser de KrF de alta potência, em um forno sob atmosfera de hélio ou argônio. O alvo do laser é trocado ao longo da síntese para atingir novas partes do material e a temperatura varia de 30 °C à 600 °C.^[75] O

gás de arraste carrega as espécies que foram geradas pela vaporização e estas são depositadas em um coletor resfriado.

Na síntese do MoS_2 por CVD, a preparação do substrato é fundamental para a obtenção do material, que deve ser inerte, podendo ser Si, SiO_2 , Al_2O_3 , Au ou Cr. A síntese permite que diferentes precursores de molibdênio sejam utilizados, como MoO_3 , MoCl_5 , MoF_6 e organometálicos como $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$. Primeiramente, o substrato escolhido para a deposição é posicionado em um forno tubular de duas regiões, seguido do precursor de molibdênio e enxofre, FIGURA 7a. O forno na região do substrato é pré-aquecido a $750\text{ }^\circ\text{C}$ por 90 minutos, seguido do aquecimento do enxofre a $113\text{ }^\circ\text{C}$. A temperatura é aumentada gradualmente e o enxofre é arrastado para a segunda região do forno junto com o gás de arraste, geralmente N_2 ou Ar, reagindo com o precursor e formando MoS_2 na superfície do substrato. Esse método de síntese possibilita a formação de MoS_2 com uma a quatro camadas e é possível verificar o crescimento de diferentes formas no material, FIGURA 7 b-f. Entretanto, como a reação entre o molibdênio e o enxofre ocorre de forma rápida, há uma alta densidade de nucleação, que gera filmes policristalinos, que acarretam em um maior número de defeitos e diminui a qualidade do material obtido, dificultando sua aplicação industrial, pois é necessário a presença de grandes domínios monocristalinos.^[76,77]

FIGURA 7. (A) ESQUEMA DE SÍNTESE DO MoS_2 POR CVD E (B-F) IMAGENS DE MEV MOSTRANDO A EVOLUÇÃO DO CRESCIMENTO DO MoS_2 .



FONTE: adaptado de Wang *et al.*^[77]

Os métodos de decomposição e *annealing* envolvem altas temperaturas na presença de H_2S e H_2/N_2 e um precursor de molibdênio para formar o MoS_2 . Em

alguns casos o material formado é amorfo, sendo necessário o processo de *annealing* para que ocorra a sua cristalização. O método sonotérmico tem se mostrado interessante na síntese de MoS₂ com diferentes morfologias como nanoplacas, estruturas do tipo *flowerlike*, microesferas, entre outras. Este método de síntese também necessita de *annealing* em altas temperaturas para melhorar a cristalinidade do material formado. O MoS₂ preparado através de métodos sonoquímicos apresentou boas respostas catalíticas, devido ao maior número de defeitos e área superficial que provém do método de síntese.^[78,79]

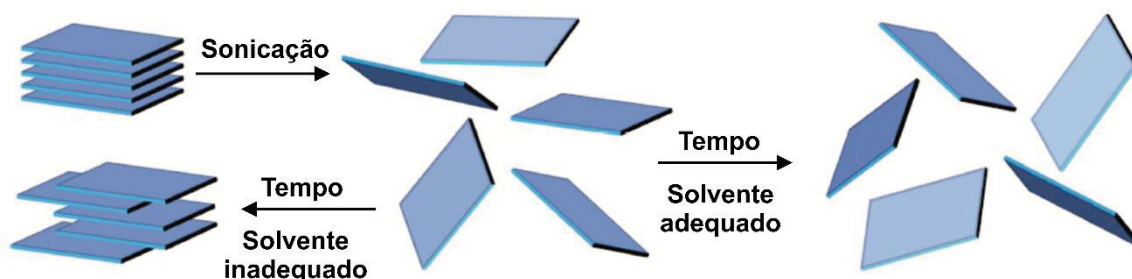
A síntese química em solução do MoS₂ pode ser realizada a partir de uma solução aquosa de tiomolibdato de amônio, (NH₄)₂MoS₄, onde o reagente já possui ambos os elementos Mo e S, sendo necessário apenas realizar a sua redução, com algum agente redutor que seja forte o suficiente e fácil de ser removido, como a hidrazina. Neste caso o pH da solução precisa ser controlado, pois pHs baixos levam à produção de espécies amorfas, como MoS₃, e pHs muito elevados levam à formação de MoO₂. Isso ocorre devido à hidrólise do tiomolibdato à oxomolibdato, que reage com a hidrazina, formando o MoO₂.^[80] Também é possível realizar a síntese a partir do molibdato de amônio, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, na presença de uma fonte de enxofre, como o sulfeto de sódio, Na₂S, em meio ácido. Neste caso é preparada uma solução de molibdato de amônio, que é deixada sob agitação na presença de H₂SO₄ por um período, para formar as espécies de [MoO₄]⁻², que por sua vez irão reagir com o H₂S formado no meio reacional ao se adicionar Na₂S em água.^[54] Em muitos casos é necessário realizar um tratamento térmico do material após a sua formação, pois junto do MoS₂ são geradas espécies amorfas ou que contém um maior teor de sulfeto.

O método físico de esfoliação do MoS₂ consiste do uso de uma fita adesiva pra microesfoliação, possibilitando o controle de camadas, chegando a uma única com alta cristalinidade e poucos defeitos.^[81] Esse método permite que o material esfoliado seja suportado em diferentes substratos, entretanto não é viável para a produção em larga escala.^[82]

A esfoliação em fase líquida tem sido muito utilizada para a produção de mono- a poucas camadas de MoS₂. Um esquema da esfoliação em fase líquida pode ser visualizado na FIGURA 8. Um dos trabalhos pioneiros foi desenvolvido por Coleman e colaboradores,^[83] onde uma série de solventes foram utilizados para realizar a esfoliação de diferentes materiais bidimensionais, e foi possível realizar a

esfoliação e posterior deposição desses materiais em diferentes substratos. Os solventes que se mostraram mais eficientes para a esfoliação de materiais bidimensionais (MoS_2 , WS_2 , BN, Bi_2Te_3 , entre outros) foram aqueles que apresentam uma tensão superficial próxima a 40 mJ/m^2 . Entretanto, utilizar apenas a tensão superficial para decidir o melhor solvente para a esfoliação em fase líquida se mostrou ineficiente e nem sempre o resultado obtido concordava com o esperado. Ajayan e colaboradores elucidaram quais parâmetros influenciam a esfoliação e estabilização da dispersão e concluíram que as componentes polares e dispersivas da tensão superficial são fundamentais para o processo, possibilitando a melhor escolha do solvente de acordo com o material que se deseja esfoliar.^[38] Também existe o método de esfoliação com intercalação de íons, onde é utilizado n-butilítio em um solvente orgânico, geralmente n-hexano, e realizado a lavagem e posterior sonicação, obtendo-se uma suspensão do MoS_2 bidimensional.^[84,85]

FIGURA 8. ESQUEMA GERAL DA ESFOLIAÇÃO EM FASE LÍQUIDA DE MATERIAIS BIDIMENSIONAIS.



FONTE: adaptado de Coleman *et al.*^[83]

O MoO_3 pode ser sintetizado através de diferentes metodologias que envolvem o uso de um precursor de molibdênio e um agente oxidante, que pode ser, por exemplo, HNO_3 e H_2O_2 ou também através do aquecimento em atmosfera oxidante.^[86] Além disso, os métodos de sínteses citados acima para o MoS_2 também podem ser adaptados para a síntese do MoO_3 , como CVD,^[87] decomposição e *annealing*,^[88] entre outros. É possível realizar um controle da fase cristalina que será sintetizada ou obter uma mistura entre a fase $\alpha\text{-MoO}_3$ ou $\beta\text{-MoO}_3$, através de uma solução de H_2MoO_4 aquecida à 250°C , na ausência (formando apenas $\alpha\text{-MoO}_3$) ou na presença de HNO_3 (formando apenas $\beta\text{-MoO}_3$) ou com 35% de H_2O_2 (obtendo-se

uma mistura de fases). A morfologia do óxido está intimamente ligada à rota sintética empregada na sua preparação, podendo variar entre nanoplacas,^[89] nanotubos,^[90] nanofios,^[91] nanobastões^[92] e nanofitas.^[93]

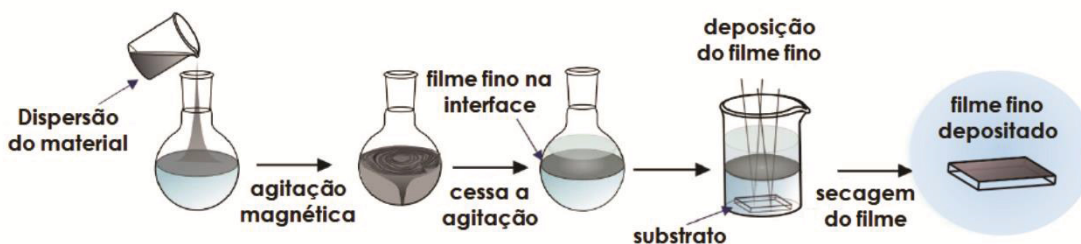
Na literatura é reportado o uso de esfoliação em fase líquida para a obtenção de dispersões de MoO₃ bidimensional com diferentes tamanhos de folhas.^[94,95] Diferentes solventes podem ser empregados e os que obtiveram melhores resultados foram aqueles que possuíam parâmetro de Hildebrand (que é definido como a raiz quadrada da densidade de energia coesiva) em torno de 20-21 mPa^{1/2}, como ciclohexanona, N-metil-2-pirrolidona (NMP) e N-ciclohexil-2-pirrolidona (CHP). Em solventes como isopropanol também foi possível realizar a esfoliação do MoO₃, e os parâmetros como tempo de sonicação, tempo e velocidade de centrifugação mostraram ser importantes no tamanho de folha obtido.^[94]

Apesar da praticidade, alguns destes métodos exigem altas temperaturas e/ou de sistemas isolados e o material final é obtido na forma de pó, sendo necessário o seu processamento para posterior aplicação.

1.5 PROCESSAMENTO DE MATERIAIS ATRAVÉS DO MÉTODO INTERFACIAL LÍQUIDO-LÍQUIDO

O processamento de materiais na forma de filmes finos apresenta vantagens frente ao material em outras formas, principalmente para aplicações, por possuírem grande área superficial, exigirem pequena quantidade de material, serem estáveis e transparentes, sendo esta última propriedade essencial para aplicações óticas. Diferentes métodos de deposição de filmes finos são utilizados, como *layer-by-layer*,^[96] *dip coating*,^[97] Langmuir-Blodgett^[98] e *spin coating*.^[99] A interface líquido-líquido vem sendo utilizada há anos com diferentes finalidades: para a purificação de nanopartículas, separação de óxidos^[100] e na síntese de materiais inorgânicos.^[101] O nosso grupo de pesquisa (GQM-UFPR) desenvolveu uma rota simples de deposição de filmes finos, transparentes e autossustentados, baseado em um sistema bifásico sob agitação, onde o filme fino é formado na interface líquido-líquido, que pode ser visualizado na FIGURA 9.^[102–106]

FIGURA 9. ESQUEMA GENÉRICO DE PREPARO DE FILMES FINOS ATRAVÉS DO MÉTODO INTERFACIAL LÍQUIDO-LÍQUIDO.



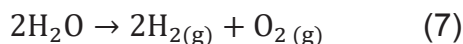
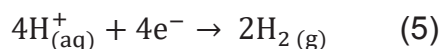
FONTE: adaptado de Zarbin *et al.*^[106]

Esta rota pode ser utilizada para o preparo de filmes finos de nanomateriais de carbono, como grafeno e nanotubos, onde estes materiais são dispersos em um solvente orgânico e adicionados a um balão sob agitação contendo uma fase aquosa^[106] para depois serem modificados. Ou então, a rota pode ser utilizada para a formação do filme fino do nanomaterial simultaneamente com a formação de nanopartículas ou polímeros,^[102,104] onde além da dispersão do nanomaterial, são adicionados reagentes nas duas fases, para que a reação ocorra na interface. O filme fino na interface pode ser facilmente depositado em diferentes substratos, facilitando a aplicação dos materiais em dispositivos fotovoltaicos, sensores, catalisadores, dispositivos eletrocromáticos, entre outros.

1.6 REAÇÕES DE EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO

A demanda global por energias sustentáveis (sendo esse inclusive o 7º objetivo dentre as 17 Metas Globais para um Desenvolvimento Sustentável da ONU, ^[107] denominado “*Affordable and Clean Energy*”) fez com que a busca por novas fontes de energia tenha se tornado um importante foco de pesquisa científica em várias áreas do conhecimento, há vários anos. O hidrogênio é um candidato promissor por atender aos requisitos necessários para uma fonte de energia sustentável.^[108–110] A eletrólise da água tem sido amplamente utilizada para reações de evolução de hidrogênio e oxigênio (REH e REO, respectivamente),^[111,112] mas as aplicações práticas para a utilização da eletrólise da água em REH são limitadas devido dos altos potenciais catódicos do processo.^[113]

A eletrólise da água ocorre de acordo com as semi-reações abaixo:^[112]

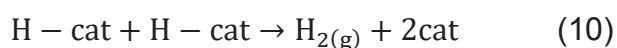
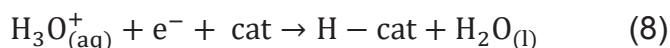


Tanto a REH quanto a REO (EQUAÇÕES 5 e 6) necessitam de catalisadores, e os mais comumente utilizados são Pt e IrO₂,^[121] ambos são escassos na natureza, tornando necessário o desenvolvimento de novos catalisadores para a eletrólise da água em diferentes pHs. Diferentes materiais vêm sendo utilizados para catalisadores em REH: em meio ácido destacam-se os nanocompósitos entre MoS₂/rGO,^[114,115] MoS_x,^[116] e nanoligas entre grafeno e cobalto-níquel,^[117] e em meio básico heteroestruturas entre Ni/NiO,^[118] nanopartículas de Fe₂O₃ em uma matriz de carbono dopada com nitrogênio (Fe₂O₃/Fe@CN)^[119] entre outros.^[120–122] Para a REO é usualmente empregado o meio básico e materiais à base de IrO₂,^[123] Co₃O₄,^[124] NiO *quantum-dots*,^[125] entre outros são bastante utilizados.^[126–128]

Alguns parâmetros são utilizados para avaliar a eficiência de um determinado catalisador na REH e REO, como: sobrepotencial, coeficiente angular de Tafel, densidade de corrente de troca (*j*₀), frequência de *Turnover* e estabilidade. O sobrepotencial é um dos parâmetros mais significativos ao avaliar o desempenho do catalisador, entretanto é difícil definir seu valor exato. É comumente utilizado o valor do potencial em 10 mA cm⁻² e o sobrepotencial é definido como o potencial aplicado onde há aparente corrente catódica (no caso da REH) ou anódica (no caso da REO). O coeficiente angular de Tafel é definido como o aumento de sobrepotencial necessário para que ocorra um aumento de magnitude na densidade de corrente, ou seja, quanto menor o seu valor, menor é a variação no sobrepotencial necessária para que ocorra um aumento na densidade de corrente, indicando assim um melhor desempenho catalítico do material em questão. Ademais, o coeficiente angular de Tafel possibilita o entendimento acerca da cinética e mecanismo da reação, assim como a comparação da atividade catalítica entre diferentes catalisadores.^[112,129] O valor do coeficiente pode ser determinado pelo ajuste linear da região acima do sobrepotencial e é realizado de acordo com a

equação de Tafel ($\eta = b \cdot \log(j) + \log(j_0)$), onde η é o sobrepotencial, j é a densidade de corrente, b é o coeficiente angular de Tafel e j_0 é densidade de corrente de troca).

A REH é um processo eletroquímico de múltiplas etapas que ocorre na superfície do eletrodo e, comumente, três reações elementares estão envolvidas (em meio ácido): (i) primeiro, ocorre a reação de Volmer (EQUAÇÃO 8), onde um próton hidratado se associa a um elétron e se liga quimicamente ao catalisador (representado por *cat* nas equações); (ii) o H-cat adsorvido tende a formar $H_{2(g)}$ via a rota de Heyrovsky ou Tafel e após desorve da superfície do eletrodo. Na rota de Heyrovsky, o H-cat gerado se combina com o próton hidratado, recebe um elétron da superfície do catalisador e forma $H_{2(g)}$ (EQUAÇÃO 9). Na rota de Tafel, ocorre a combinação direta entre dois H-cat (EQUAÇÃO 10). Os valores do coeficiente de Tafel para cada um desses mecanismos pode ser utilizado para inferir a etapa determinante da reação, cujo valor para a reação de Volmer é 120 mV dec^{-1} , para a reação de Heyrovsky é 40 mV dec^{-1} e para a reação de Tafel é 30 mV dec^{-1} .^[111,130]



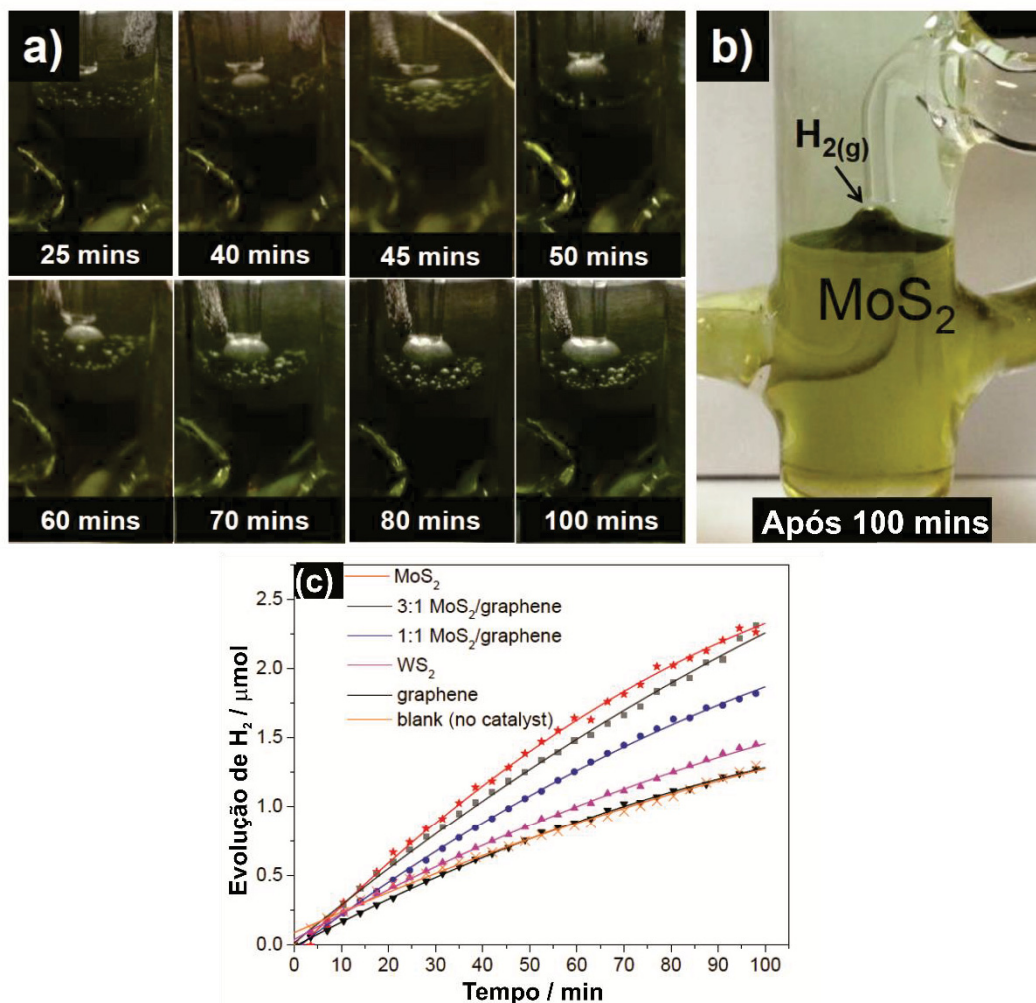
A estabilidade dos catalisadores é um fator prático bastante relevante para futuras aplicações. A estabilidade geralmente é afetada pela natureza do eletrólito, sendo estável em meios neutros e básicos e instáveis em meio ácido, que é mais interessante para aplicações. A frequência de *Turnover* (TOF) é definida por $TOF = (j \cdot A) / (4Fn)$, onde j é a densidade de corrente, A é a área do eletrodo, F é a constante de Faraday (96500 C mol^{-1}) e n é o número de mols do material ativo. É difícil calcular o valor exato do TOF, pois em um mesmo catalisador nem todos os elementos possuem a mesma atividade catalítica e em diferentes catalisadores nem todos são igualmente eletrocatalíticos, sendo um parâmetro interessante para comparar materiais com atividade catalítica semelhante.^[111,112] A densidade de corrente de troca também fornece informações a respeito da eficiência catalítica e reflete as interações de ligação/transferência de carga entre o reagente e catalisador. Quanto maior o valor da densidade de corrente de troca, melhor é o

catalisador para a reação em questão e seu valor é obtido através da extrapolação da equação de Tafel no eixo x.^[111,130]

Diferentes materiais baseados em sulfeto de molibdênio vêm sendo utilizados como catalisadores para REH, desde espécies amorfas à nanocompósitos e diferentes polítipos de MoS₂,^[114,116,131–134] e são obtidos baixos valores de sobrepotencial, entre 100-200 mV para REH. Estudos teóricos mostraram a diferença no mecanismo da reação entre as fases 1T e 2H do MoS₂, ambos seguem o mecanismo Volmer-Heyrovsky, na fase 2H ocorre a adsorção de H no S, seguido da difusão do H adsorvido no S para Mo, formando hidreto de molibdênio (Mo-H), que gera H_{2(g)} da reação entre o hidreto e o íon hidrônio (H₃O⁺).^[135] Já na fase 1T foi verificado que a formação do hidreto Mo-H não é favorável e que o processo Heyrovsky ocorre diretamente entre o H adsorvido no S e os íons H₃O⁺.^[131] Além disso, o plano basal da fase 1T mostrou ser mais eletrocatalítico que as bordas da fase 2H, cujo plano basal é menos eletrocatalítico.^[136]

Dryfe e colaboradores realizaram REH em interfaces líquido-líquido com diferentes materiais bidimensionais, como o MoS₂, WS₂ e grafeno e a formação de H_{2(g)} pode ser observada diretamente na interface líquido-líquido para o branco e na presença de MoS₂, FIGURA 10 a-b, respectivamente.^[130] O MoS₂ apresentou as melhores respostas catalíticas, com um incremento de três vezes comparado ao branco, como é ilustrado na FIGURA 10c.

FIGURA 10. EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO NA INTERFACE LÍQUIDO-LÍQUIDO NA AUSÊNCIA (A) E PRESENÇA DE MoS_2 (B) APÓS 100 MIN APLICANDO UM POTENCIAL DE 0,53 V.



FONTE: adaptado de Dryfe *et al.*^[132]

Considerando o potencial de materiais bidimensionais baseados em molibdênio como catalisador em reações de evolução de hidrogênio, aliado à experiência do nosso grupo de pesquisa na síntese e processamento de outros materiais bidimensionais, como o grafeno e fósforo negro, o foco deste trabalho consiste na síntese, processamento e aplicação de materiais bidimensionais baseados em óxidos e sulfetos de molibdênio na forma de filmes finos, utilizando o método interfacial líquido-líquido e posterior avaliação do potencial dos mesmos como catalisadores em REH.

2 OBJETIVOS

2.1.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral a síntese de materiais bidimensionais baseados em óxidos e sulfetos de molibdênio, sua esfoliação e processamento na forma de filmes finos utilizando o método interfacial líquido-líquido, e posterior estudo da aplicação.

2.1.2 Objetivos específicos

- (i) realizar a síntese do MoS_2 e MoO_3 ;
- (ii) realizar a esfoliação em fase líquida desses materiais;
- (iii) caracterizar os sólidos obtidos por espectroscopia Raman, difratometria de raios X, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura;
- (iv) caracterizar as dispersões obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia Raman e UV-Vis;
- (v) obter filmes finos de MoS_2 e MoO_3 através do método interfacial líquido-líquido;
- (vi) caracterização dos materiais obtidos na forma de filmes finos por espectroscopia Raman e UV-Vis, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e transmissão e caracterizações eletroquímicas;
- (vii) estudo da aplicação dos materiais como catalisadores em reações de evolução de hidrogênio.

3 METODOLOGIA

3.1 REAGENTES

(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (Vetec), (NH₄)₂S solução aquosa 20% (Vetec), H₂SO₄ 98% (Anidrol), acetonitrila para cromatografia líquida 99,9 % LiChrosolv (Merck), Tolueno 99% (Neon), Na₂SO₄ anidro 99% (Vetec), ITO (Delta Technologies), gás de argônio industrial 99 % (White Martins). Todos os reagentes foram utilizados sem purificação prévia.

A água utilizada foi deionizada em um equipamento Milli-Q com R= 18,2 MΩ.cm. Todas as vidrarias foram previamente limpas em banho de potassa alcoólica.

3.2 SÍNTESE DAS AMOSTRAS

A rota utilizada foi adaptada da proposta por Sankapal e colaboradores^[54]. Em um balão de fundo redondo de 50 mL foi adicionado 10 mL de solução de (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (molibdato de amônio) 1,0 mmol L⁻¹ e 0,5 mL de uma solução aquosa de H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ e colocada sob agitação de 1500 rpm por 2 h. Após esse período, a agitação foi alterada para 2500 rpm e foi adicionado 10 mL de uma solução aquosa de (NH₄)₂S 0,1 mol L⁻¹. A síntese teve duração total de 1, 3 ou 24 h a 23 °C, e ao término todo o conteúdo do balão foi transferido para um tubo de centrifuga e centrifugado por 20 min à 4000 rpm. O sobrenadante foi descartado e o sólido foi lavado com água milli-Q e centrifugado por 5 min à 4000 rpm. Esse procedimento foi repetido 3 vezes. Ao término o sólido foi seco em estufa à 70 °C. As amostras resultantes serão nomeadas por MoX seguida com o número relativo ao tempo total de síntese (MoX1, MoX3 e MoX24).

O mesmo procedimento realizado com tempo total de 3 h foi efetuado em atmosfera inerte (amostra MoX3-AI) e também nas temperaturas de 5 e 55 °C (amostras MoX-T5 e MoX-T55). A síntese foi realizada de maneira semelhante, com sistema de refluxo para temperatura de 55 °C e banho de gelo para temperatura de 5 °C. Para o experimento em atmosfera inerte foi realizada a purga das soluções com argônio, que permaneceu durante todo o tempo de síntese.

Os mesmos procedimentos de síntese descritos anteriormente foram repetidos, mas agora em um sistema bifásico água/tolueno, visando a obtenção das amostras na forma de filmes finos, de acordo com a rota desenvolvida no grupo.^[102,106,137–139] Em um balão de 50 mL foi adicionado 10 mL de solução de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, 0,5 mL de solução aquosa de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, 20 mL de tolueno e colocado sob agitação de 1500 rpm por 2 h. Após esse período, a agitação foi alterada para 2500 rpm e foi adicionado 1,2, 3 ou 10 mL de solução aquosa de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O meio reacional passou de incolor para marrom escuro e a reação teve duração de 3 h. Ao cessar a agitação foi observada a formação de um filme na interface líquido-líquido. A fase aquosa foi removida e foram adicionadas porções de água milli-Q e trocadas por novas alíquotas seis vezes. A deposição do filme foi realizada em substratos de vidro, quartzo, silício ou ITO. Em um béquer de 50 mL foram adicionados os substratos presos a uma haste, seguido de aproximadamente 20 mL de água milli-Q e 3 mL de tolueno. Com o auxílio de uma pipeta de 5 mL o filme foi removido da interface do balão onde foi sintetizado e transferido para a interface L/L contida no béquer. A deposição dos filmes ocorreu ao puxar a haste em direção à interface líquido-líquido. Os filmes foram secos em estufa à $70 \text{ }^\circ\text{C}$, e serão nomeados de acordo com o volume de solução de sulfeto de amônio adicionada na solução, seguida da letra 'f' de filme: MoX-1f; MoX-2f; MoX-3f e MoX-10f.

3.3 TRATAMENTO TÉRMICO

O tratamento térmico do sólido MoX3 foi realizado em uma estufa em atmosfera ambiente em diferentes temperaturas. A estufa foi aquecida até a temperatura determinada, com o sólido previamente inserido em um cadinho de porcelana, a uma taxa de aquecimento de $30 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Uma vez atingida a temperatura desejada essa foi mantida por 1 h. Após esse período, a estufa foi desligada e esfriada naturalmente, e o sólido foi coletado para utilização.

O tratamento térmico do sólido MoX3 em atmosfera inerte foi realizado em forno tubular, com atmosfera de argônio industrial. A purga foi feita durante 30 min para remover o oxigênio do meio em um fluxo de 300 mL min^{-1} , e após esse período o fluxo foi alterado para 75 mL min^{-1} e o forno foi aquecido até a temperatura do tratamento. A temperatura foi mantida pelo período de 1 h, sob fluxo constante de

argônio. Decorrido esse período o forno foi desligado e resfriado naturalmente, sob fluxo de gás até o forno esfriar abaixo de 100 °C. As temperaturas utilizadas nos tratamentos térmicos, bem como a nomenclatura adotada para cada amostra, encontram-se na TABELA 1. Como somente a amostra MoX3 foi usada para o tratamento térmico, a partir desse momento todas as amostras serão referidas somente por MoX, seguido da temperatura do tratamento térmico e “a” para atmosfera ambiente, ou “i” para atmosfera inerte.

TABELA 1. AMOSTRAS GERADAS E TEMPERATURAS UTILIZADAS NO TRATAMENTO TÉRMICO DA AMOSTRA MoX3. O SUBSCRITO “a” INDICA O TRATAMENTO TÉRMICO REALIZADO EM ATMOSFERA AMBIENTE E O SUBSCRITO “i” INDICA O TRATAMENTO TÉRMICO EM ATMOSFERA INERTE.

Amostra	Temperatura / ° C	Atmosfera
MoX200a	200	ambiente
MoX450a	450	ambiente
MoX600a	600	ambiente
MoX200i	200	inerte
MoX370i	370	inerte
MoX450i	450	inerte
MoX600i	600	inerte
MoX800i	800	inerte

FONTE: O autor.

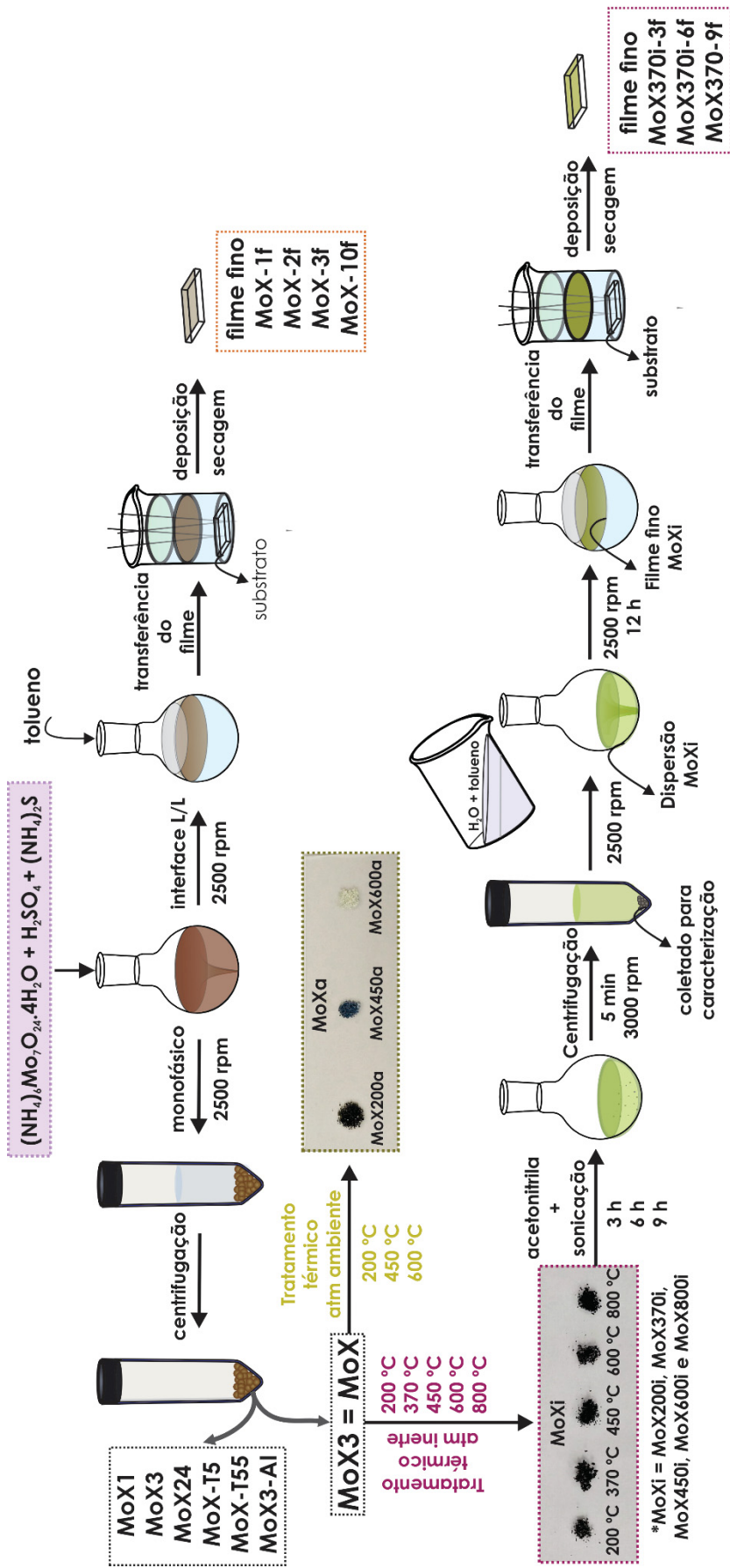
3.4 DISPERSÃO E PREPARO DE FILME DAS AMOSTRAS OBTIDAS PELO TRATAMENTO TÉRMICO

Para cada amostra obtida do tratamento térmico da amostra MoX (Tabela 1, item 3.3) foram pesados aproximadamente 0,5 mg, transferidos para um balão de fundo redondo de 50 mL e adicionados 5 mL de acetonitrila. A dispersão foi realizada em banho de ultrassom (UNIQUE-USC1880, 37 kHz e 158 W) e gelo por 3 h, 6 h ou 9 h. Após esse período notou-se a formação de uma dispersão estável de cor amarelo esverdeada, e uma fração do sólido permaneceu não-dispersa. Esse foi separado por centrifugação e caracterizado. Para a formação de filme em interfaces líquido-líquido, a dispersão resultante foi transferida para outro balão de 50 mL e colocada sob agitação de 2500 rpm. Em seguida, foi adicionado 20 mL de água milli-

Q e 20 mL de tolueno. O sistema ficou sob agitação por pelo menos 12 h e ao cessá-la houve a migração espontânea do sólido para a interface líquido-líquido, se organizando na forma de um filme conectado, que foi depositado de maneira semelhante à descrita no item 3.2. O nome das amostras é semelhante aos da TABELA 1, seguidos do tempo de dispersão e da letra “f” para filme fino, por exemplo: MoX370i-3f, é a amostra tratada à 370 °C em atmosfera inerte, com três horas de dispersão e que foi processado na forma de filme fino.

Um resumo dos procedimentos experimentais pode ser visualizado na FIGURA 11.

FIGURA 11. ESQUEMA DOS PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS UTILIZADOS NESTE TRABALHO.



* Realizado com as amostras:
MoX370i, MoX450i, MoX600i e MoX800i

FONTE: O autor.

3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As medidas de difratometria de raios X (DRX) foram realizadas em um equipamento Shimadzu (modelo XRD - 6000), com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) em modo $\theta/2\theta$ para amostras de pó e modo ângulo rasante para filmes finos, com acessório THA-1101 da Shimadzu.

Os espectros UV-Vis foram realizados em um espectrômetro Shimadzu UV-2450, em cubeta de quartzo com caminho ótico de 1,0 cm ou dos filmes depositados sobre substrato de quartzo e com o ar como referência.

Os espectros Raman dos sólidos foram obtidos em um equipamento Renishaw acoplado a um microscópio óptico com resolução espacial de 1 μm . O laser utilizado foi o de Ar^+ (514,5 nm) com potência de incidência de 2,5 mW, na região de 130 a 2000 cm^{-1} , com 30 acumulações por espectro e um tempo de acumulação de 30 s para filmes e 10 s para pó.

Os espectros Raman dos filmes foram obtidos no Mackgraphe-SP em um equipamento WITec Alpha300R. A linha de excitação utilizada foi de 532,02 nm, com lentes objetivas de 100x e potência de 3 mW. Para cada amostra, foram obtidos, no mínimo, 10 espectros com tempo de integração de 2 s e 30 acumulações. Para obter as imagens, um scanner piezoelétrico foi utilizado para mover a amostra e um espectro foi registrado em cada ponto. Os espectros e imagens foram analisados e tratados no software Witec Project.

As curvas de análise termogravimétrica foram obtidas em um equipamento TG da TA Instruments, SDT Q600, em ar sintético até 1000 $^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ou em um equipamento STA 449 F3 Jupiter para as análises em atmosfera de N_2 , com taxa de aquecimento de 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 1000 $^{\circ}\text{C}$.

Os experimentos de eletrocinética foram realizados em um potenciostato μ -AUTOLAB tipo III (Eco-Chimie), no modo de potenciometria galvanostática, com a dispersão do sólido em acetonitrila, e com eletrodo de trabalho e contra-eletrodo de Pt. O eletrodo de referência foi acoplado ao contra eletrodo. Os eletrodos de Pt foram imersos na dispersão e um potencial de + 4 mV foi aplicado durante uma hora e após foi trocado para - 4mV, sendo aplicado por mais uma hora.

As medidas de voltametria cíclica e voltametria linear foram realizadas em um potenciostato μ -AUTOLAB tipo III (Eco-Chimie) conectado a um computador

controlado pelo programa GPES 4.9. As medidas foram realizadas em uma cela de vidro, em um sistema de três eletrodos: filmes finos de MoX como eletrodo de trabalho, fio de platina como contra eletrodo e eletrodo de Ag/AgCl ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$) como referência.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um equipamento Mira FEG-SEM da TESCAN, usando detector In Beam SE, com tensão de 10 kV. As imagens foram realizadas em substrato de Si ou Si/SiO₂ para filmes e para imagens do pó foi realizada a metalização com Cr.

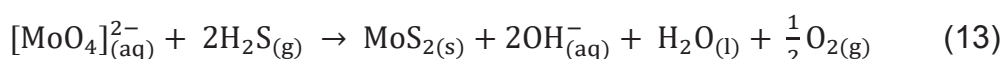
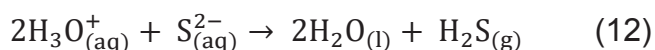
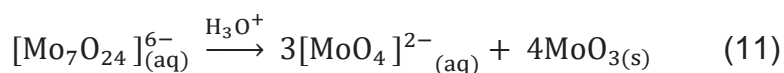
As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (CME-UFPR) em um equipamento JEOL JEM 1200EX-II, com resolução de 0,5 nm, e a obtenção das imagens foi realizada com a câmera CCD Gatan (BioScan) e a câmera de alta resolução CCD Gatan (Orius SC1000B). As amostras dispersas foram pingadas diretamente sobre o substrato e secas. As amostras de filmes finos foram depositadas diretamente sobre o substrato e posteriormente secas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SÍNTESE MONOFÁSICA

O molibdênio pode ser encontrado em diferentes estados de oxidação (sendo IV, V e VI os mais comuns) e pode ser ligado a sulfetos e polissulfetos em diferentes coordenações. Isso ocorre devido à proximidade da energia dos orbitais 3p do enxofre e 4d do molibdênio, que facilita a formação de ligações químicas. Conforme o molibdênio é oxidado ou reduzido, as ligações S-S podem ser formadas ou rompidas, dando origem a uma grande classe de compostos entre os dois elementos, e diversos isômeros estruturais.^[80] Devido à essa versatilidade, existem diferentes abordagens sintéticas para a formação de compostos entre molibdênio e enxofre.

As reações em soluções (*i.e.*, que não utilizam altas temperaturas e/ou pressões) descritas para a síntese de sulfetos de molibdênio incluem a presença de uma fonte de molibdênio (como o molibdato de amônio) e uma fonte de enxofre (como tioureia ou sulfeto de sódio) em solução aquosa e pH controlado. A síntese utilizada neste trabalho foi adaptada da rota descrita por Sankapal e colaboradores.^[54] A reação utiliza o molibdato de amônio e sulfeto de amônio, sendo necessário espécies de $[\text{MoO}_4]^{2-}$ em solução para ocorrer. Devido a isso o molibdato de amônio é previamente ativado com uma solução aquosa de ácido sulfúrico, e então adiciona-se a solução de sulfeto de amônio. É esperado que a reação ocorra de acordo com as EQUAÇÕES 11-13.

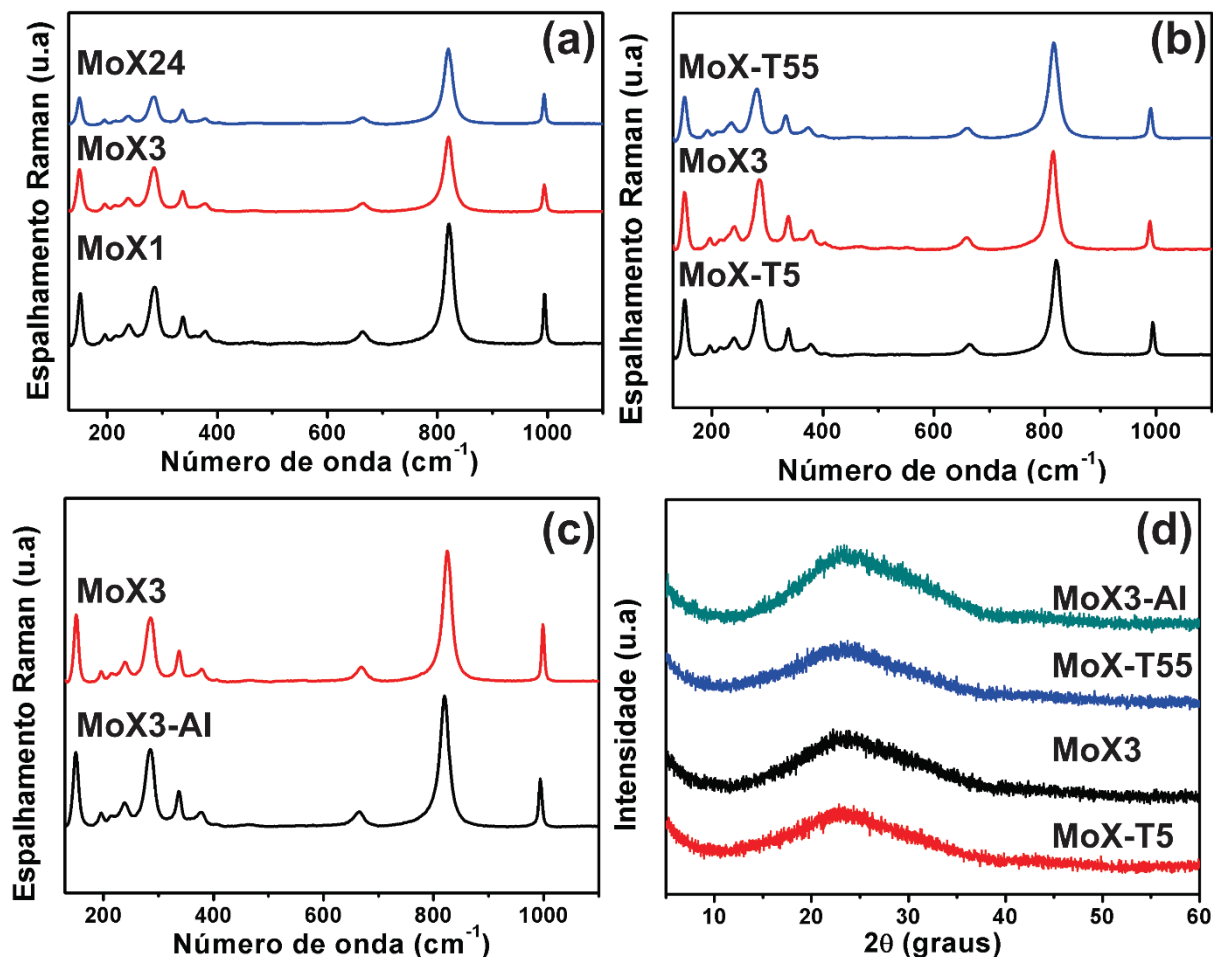


Ao acidificar o meio com H_2SO_4 a solução fica levemente turva e esbranquiçada, o que pode ser um indício da formação do MoO_3 como subproduto. Após a adição da solução aquosa de sulfeto de amônio ao meio reacional a mudança de coloração ocorre instantaneamente, passando de turva e esbranquiçada para marrom escuro. A concentração de sulfeto de amônio

estabelecida foi de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pois concentrações superiores favorecem a formação do tetratimolibdato (MoS_4^{2-}), um sal vermelho solúvel, que pode ser reduzido para MoS_3 , mas este processo necessita de etapas de purificação e redução do timolibdato.^[140] Outros parâmetros de síntese foram avaliados, como o tempo de reação, temperatura do meio reacional e presença de oxigênio. Todos os sólidos foram caracterizados por difratometria de raios X e espectroscopia Raman.

Os espectros Raman de todas as amostras (variando o tempo, temperatura e presença de oxigênio) foram coletados diretamente do sólido, em diferentes pontos da amostra e o espectro representativo de cada uma pode ser visualizado na FIGURA 12a-c. A maioria dos modos vibracionais presentes nos espectros são característicos do MoO_3 , com bandas em 996 cm^{-1} , referente ao estiramento assimétrico $\text{M}=\text{O}$ (modo A_g), 820 cm^{-1} do estiramento simétrico $\text{M}=\text{O}$ (modo A_g), 667 cm^{-1} do estiramento assimétrico $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$ (modos B_{2g} e B_{3g}), 473 cm^{-1} do estiramento e *twist* assimétricos $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$ (modo A_g), 380 cm^{-1} da deformação angular $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$ (modo B_{1g}), 366 cm^{-1} do *scissor* $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$ (modo A_{1g}), 334 cm^{-1} do *twist* $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$ (modos A_g e B_{1g}), 293 cm^{-1} do *wagging* $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$ (modo B_{3g}), 285 cm^{-1} do *wagging* $\text{O}=\text{Mo}=\text{O}$ (modo B_{2g}), 247 cm^{-1} do *twist* $\text{O}=\text{Mo}=\text{O}$ (modo B_{3g}), 216 cm^{-1} do modo rotacional rígido MoO_4 (A_g), 197 cm^{-1} do *twist* $\text{O}=\text{Mo}=\text{O}$ (modo B_{2g}) e 159 cm^{-1} do modo translacional rígido MoO_4 (A_g e B_{1g}). Pequenas variações na largura das bandas em 996 e 823 cm^{-1} são observadas dependendo da quantidade de vacâncias de oxigênio que o óxido possui.^[141] Nos diferentes parâmetros avaliados não foi constatado mudança significativa na largura e posição das bandas, indicando uma alta reprodutibilidade na síntese, e que as amostras aparentemente são idênticas entre si. A literatura reporta as bandas do MoS_3 em 215 , 317 , 431 , 528 cm^{-1} e 550 cm^{-1} e são alargadas devido à baixa cristalinidade do material.^[142] Nos espectros da FIGURA 12a-c são observados apenas a banda de baixa intensidade e alargada em 528 cm^{-1} , indicando que esse material pode estar presente na amostra.

FIGURA 12. ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS EM UMA FASE, VARIANDO-SE (A) TEMPO DE SÍNTESE, (B) TEMPERATURA E (C) PRESENÇA DE OXIGÊNIO. (D) DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS MoX-T5, MoX3, MoX-T55 E MoX3-Al. TODOS OS ESPECTROS RAMAN FORAM NORMALIZADOS PELA INTENSIDADE DA BANDA EM 820 cm^{-1} .



FONTE: O autor.

O espectro Raman do MoS_2 possui bandas em 383 cm^{-1} e 407 cm^{-1} , referente aos modos vibracionais E_{2g} e A_{1g} , que correspondem à vibração Mo-S no plano da lamela e à vibração fora do plano, respectivamente.^[143] A intensidade da banda do modo A_{1g} é muito baixa em relação às bandas do óxido, e a banda referente ao modo E_{2g} está próxima à banda correspondente ao modo B_{1g} do óxido. Como as bandas do MoO_3 são bastante intensas e definidas, além de estarem em números de onda próximos ao das bandas do MoS_3 e MoS_2 , pode estar ocorrendo a sobreposição das bandas do óxido sobre a dos outros dois materiais, dificultando sua caracterização.

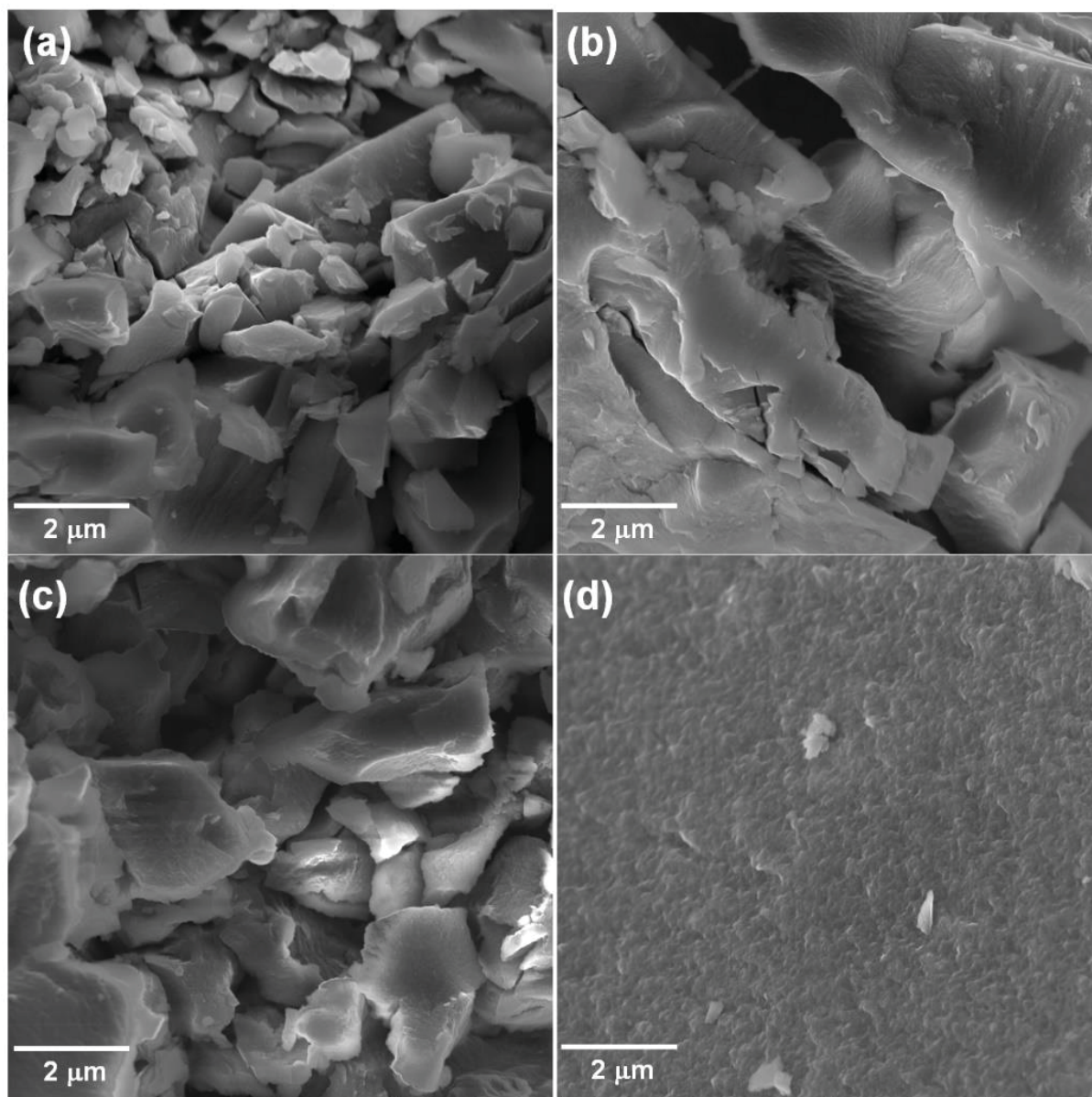
As amostras foram caracterizadas por DRX, FIGURA 12d. Todos os difratogramas apresentam somente um halo amorfo, sem a presença de algum pico

característico do MoO_3 ou MoS_2 , indicando que os materiais sintetizados nestas condições são amorfos.

Como foi observado pela espectroscopia Raman e DRX, as amostras obtidas através da síntese em sistema monofásico (amostras MoX) são compostas de uma mistura entre os óxidos e sulfetos amorfos MoO_3 , MoS_3 e MoS_2 . Não houve formação majoritária de MoS_2 nas condições sintéticas utilizadas, e isso pode ser explicado pelo baixo pH de síntese, que favorece a formação do MoS_3 . Entre pHs 7-10 ocorre formação de baixa quantidade de MoS_2 , além de ocorrer a hidrólise do precursor molibdato à oxomolibdato, que irá reagir com um agente redutor – necessário devido ao pH, levando à formação do MoO_2 .^[144,145]

A morfologia dos materiais foi avaliada através do MEV, FIGURA 13a-d. Nenhuma mudança significativa ocorreu na morfologia ao alterar a temperatura de síntese, sendo possível observar na FIGURA 13a-c uma morfologia com aspecto de placas aglomeradas, e que o material é *bulk*. Na ausência de oxigênio FIGURA 13 d é observada uma morfologia mais rugosa, indicando que nestas condições o material formado deve possuir uma maior área superficial. Tanto a temperatura utilizada como fluxo de gás influenciam na morfologia do material obtido como foi reportado na obtenção de nanotubos^[35,146,147] e fulerenos^[30–32] de MoS_2 , como a síntese na ausência de O_2 é realizada sob fluxo de argônio, nesse caso o gás deve atuar como ponto de nucleação constante, impedindo o crescimento do sólido, explicando assim sua morfologia mais rugosa.

FIGURA 13. IMAGENS DE MEV DAS AMOSTRAS: (A) MoX3 (B) MoX-T5, (C) MoX-T55 E (D) MoX3-Al.



FONTE: O autor.

Apesar de os dados de espectroscopia Raman e DRX indicarem que estruturalmente as amostras são muito parecidas, é evidente pela FIGURA 13d que a presença ou ausência de oxigênio influencia na morfologia final do material, que pode ser um indicativo que ao mudar a atmosfera de síntese, aumenta o número de pontos de nucleação devido ao fluxo de gás, alterando assim sua morfologia.

4.2 SÍNTESE BIFÁSICA

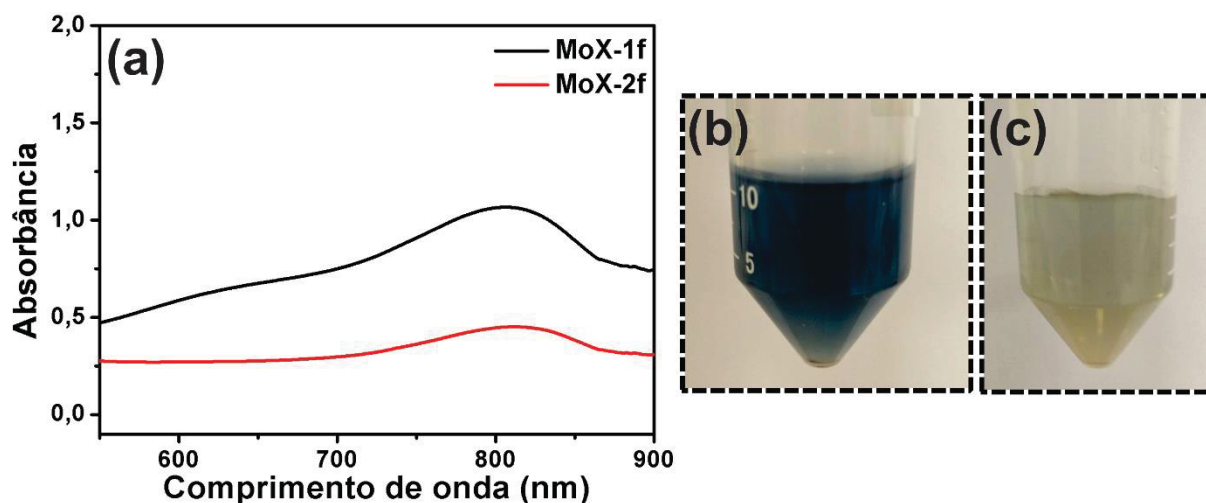
Utilizando a rota desenvolvida no Grupo de Química de Materiais^[100-104] é possível realizar a formação do filme fino autossustentável da amostra MoX, através de um sistema bifásico, que nesse caso consiste somente em repetir a síntese anterior mas em um sistema água/tolueno (simplesmente adicionando 20 mL de tolueno com a solução aquosa de molibdato de amônio e ácido sulfúrico, que permanece sob agitação de 2500 rpm, e então é adicionada a solução de sulfeto de amônio). Ao término das 3 h de reação é possível verificar um filme transparente marrom na interface líquido-líquido, que pode ser depositado em diferentes substratos.

Ao realizar essa síntese em sistema bifásico, algumas modificações visuais puderam ser detectadas em relação à síntese direta em uma única fase. Ao se adicionar a solução de sulfeto de amônio lentamente, foi observado que o meio aquoso reacional ficou azulado e, após um tempo, passou para marrom. Para verificar que espécies estavam sendo formadas ao longo da reação, foi realizado um estudo com diferentes concentrações de sulfeto de amônio na síntese interfacial, onde foram adicionadas alíquotas da solução de 0,1 mol L⁻¹. Ao término das sínteses com adição de 1 mL (MoX-1f), 2 mL (MoX-2f), 3 mL (MoX-3f) e 10 mL (MoX-10f) da solução aquosa de sulfeto de amônio, ocorreu a formação de um filme marrom na interface e a fase aquosa estava azul, com maior intensidade para a amostra MoX-1f, menor intensidade para a amostra MoX-2f e ausente na amostra MoX-3f e MoX-10f, onde a fase aquosa ficou turva e marrom. Uma explicação para esse fenômeno é que em baixas concentrações de sulfeto de amônio ocorre a formação do “molibdênio azul” na fase aquosa (polioxometalatos de molibdênio),^[148] pois o sulfeto disponível irá reagir para formar o MoO₃, MoS₃ e MoS₂, que irá migrar para a interface líquido-líquido, explicando a presença do filme marrom na interface, enquanto na fase aquosa que contém um excesso de [MoO₄]²⁻ e está com pH ácido será formado clusters aniônicos com Mo^{V/VI}, que são reduzidos devido à presença de sulfeto no meio, que também atuam como agente redutor. Outros agentes redutores como hidrazina, tioureia, cloreto de estanho (II) e ditionito de sódio podem ser empregados para gerar as espécies de molibdênio azul e são bastante utilizados para a formação de clusters aniônicos com diferentes tamanhos com cátions de metais alcalinos em sua estrutura. Fatores que podem influenciar na formação do

molibdênio azul, além do agente redutor, é a sua concentração e o pH utilizado. O pH otimizado para a síntese dessas espécies é abaixo de 1 e, quanto menor for a concentração do agente redutor, maior serão os clusters formados.^[149]

O espectro UV-Vis das fases aquosas das amostras MoX-1f e MoX-2f e suas fotografias podem ser visualizados na FIGURA 14a-c. Ambas as amostras apresentam absorções em 800 nm e 640 nm, que são características do molibdênio azul e se referem a transições de transferência de carga do ligante para o metal (LMCT) e transferência de carga de intervalência dos centros de $\text{Mo}^{\text{VI}} \leftarrow \text{Mo}^{\text{V}}$. A intensidade das bandas da amostra MoX-2f é menor do que da amostra MoX-1f, assim como na fotografia a cor azul da amostra MoX-2f é menos intensa, corroborando com a explicação de que na presença de uma maior quantidade de sulfeto de amônio, mais espécies de $[\text{MoO}_4]^{2-}$ serão utilizadas para a formação de MoS_3 , MoO_3 e MoS_2 ao invés de permanecerem em solução e ocorrer a redução do Mo^{VI} à Mo^{V} e formar os polioxometalatos conhecidos como molibdênio azul.^[148,150,151]

FIGURA 14. ESPECTRO UV-VIS DA FASE AQUOSA DAS AMOSTRAS MoX-1f E MoX-2f EM (A) E FOTOGRAFIAS DAS FASES AQUOSAS APÓS A SÍNTESE, MoX-1f EM (B) E MoX-2f EM (C).

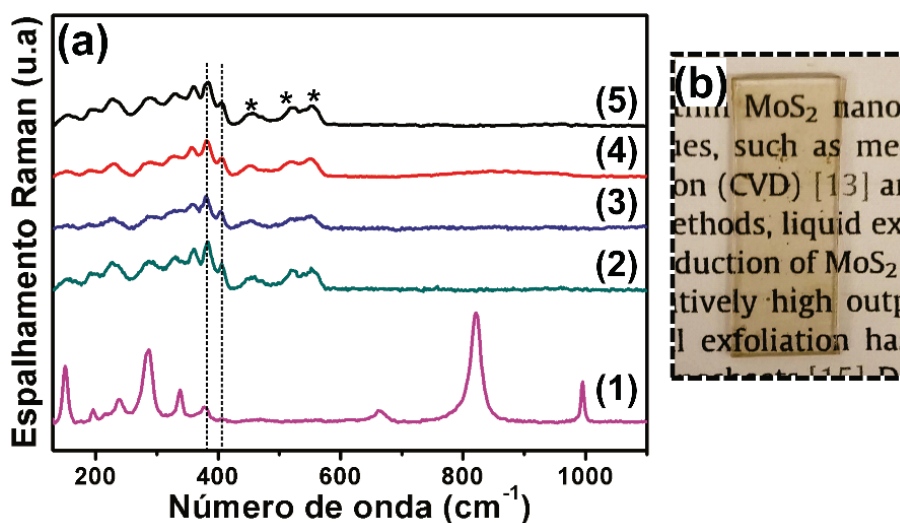


FONTE: O autor.

Os espectros Raman dos filmes obtidos com adições de 1 mL, 2 mL, 3 mL e 10 mL da solução de sulfeto de amônio (FIGURA 15a) apresentam bandas referentes ao MoO_3 na região entre $150\text{--}382\text{ cm}^{-1}$. As bandas em 667 , 820 e 996 cm^{-1} estão ausentes nas amostras, aparecendo apenas duas bandas alargadas e de baixa intensidade em 850 cm^{-1} e 940 cm^{-1} . As bandas em 820 cm^{-1} e 996 cm^{-1} são

relacionadas à vibrações de estiramento de ligações M=O terminais e é esperado um alargamento e deslocamento dessas bandas quando o sólido passa a ter vacâncias de oxigênio em sua estrutura, explicando assim a baixa intensidade e posição das bandas em 850 cm^{-1} e 940 cm^{-1} . Já a banda em 667 cm^{-1} é referente ao estiramento O-Mo-O, que também tem sua intensidade drasticamente diminuída ao alterar a estequiometria do óxido devido à presença de vacâncias de oxigênio.^[141,152,153] Também foi possível observar a presença das bandas do MoS_3 (que estão destacadas com asteriscos na FIGURA 15a) em 431 , 528 e 553 cm^{-1} , que por sua vez apresentam maior intensidade quando comparadas ao espectro Raman do sólido da síntese monofásica (FIGURA 15a-1), indicando uma preferência do MoS_3 em migrar para a interface durante a síntese em relação ao MoO_3 . É interessante notar que as bandas do MoS_2 em 383 cm^{-1} e 407 cm^{-1} , referentes aos modos vibracionais E_{2g}^1 e A_{1g} , estão presentes em todas as amostras, confirmando a formação deste material nesta rota de síntese, formando uma mistura com MoS_3 , MoS_2 e MoO_3 . Uma imagem fotográfica do filme MoX-10f depositado sobre substrato de vidro encontra-se na FIGURA 15b.

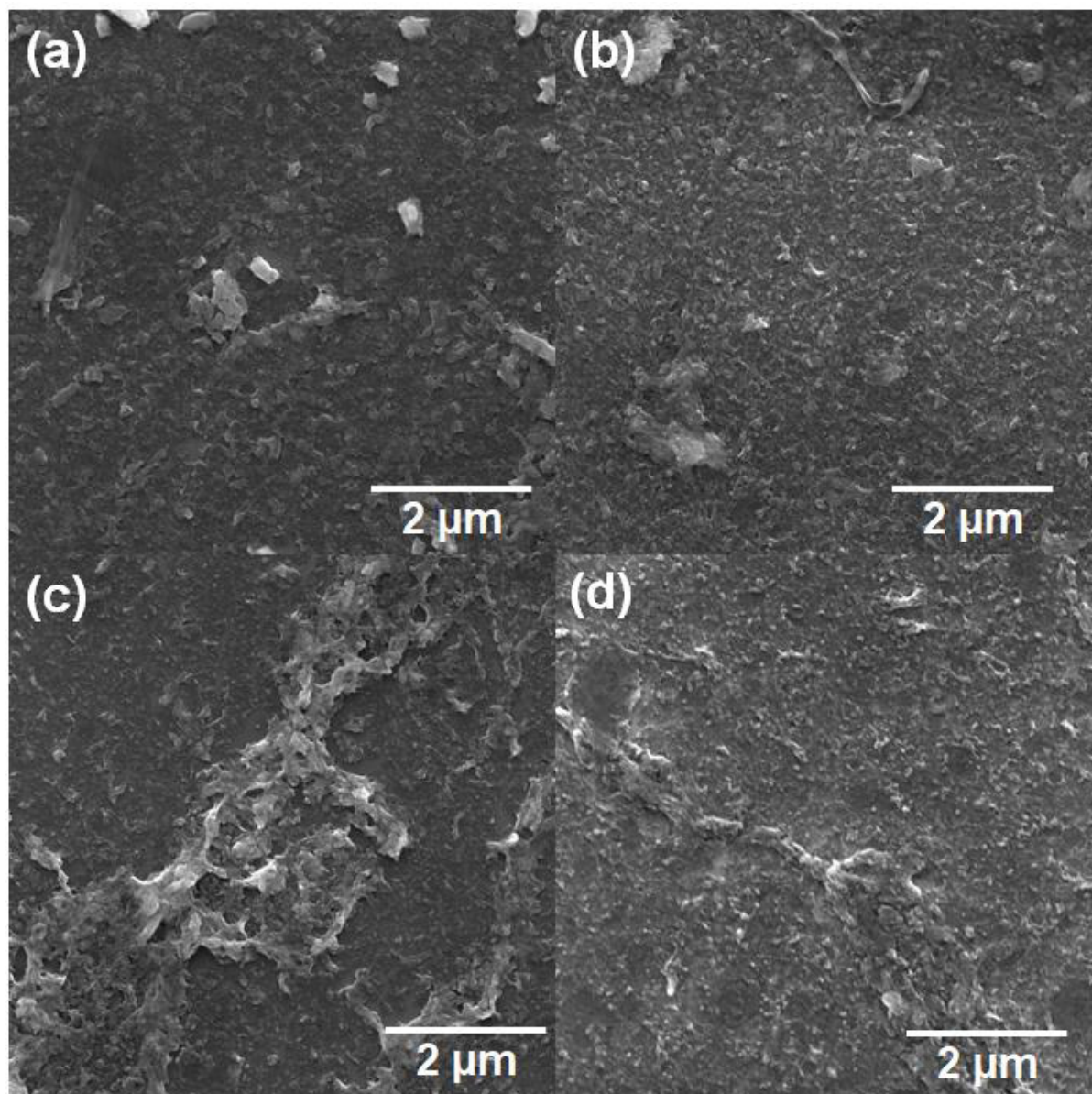
FIGURA 15. (A) ESPECTROS RAMAN DOS FILMES PREPARADOS EM SISTEMA BIFÁSICO COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (A): MoX (PÓ) EM (1), MoX-10f EM (2), MoX-3f EM (3), MoX-2f EM (4) E MoX-1f EM (5); (B) FOTOGRAFIA REPRESENTATIVA DOS FILMES COM A AMOSTRA MoX-10f. OBS: A LINHA TRACEJADA EM (A) MARCA A POSIÇÃO DOS MODOS E_{2g}^1 E A_{1g} , DO MoS_2 E O * REPRESENTA AS BANDAS DO MoS_3 .



FONTE: O autor.

Imagens de MEV foram obtidas para os filmes sintetizados na interface líquido-líquido, FIGURA 16a-d. Não há diferenças na morfologia de acordo com a concentração de sulfeto de amônio utilizada, e os filmes cobrem toda a superfície do substrato, são bastante homogêneos e sua morfologia é rugosa.

FIGURA 16. IMAGENS DE MEV DOS FILMES SINTETIZADOS EM INTERFACE LÍQUIDO-LÍQUIDO. MoX-1f EM (A), MoX-2f EM (B), MoX-3f EM (C) E MoX-10f EM (D).



FONTE: O autor.

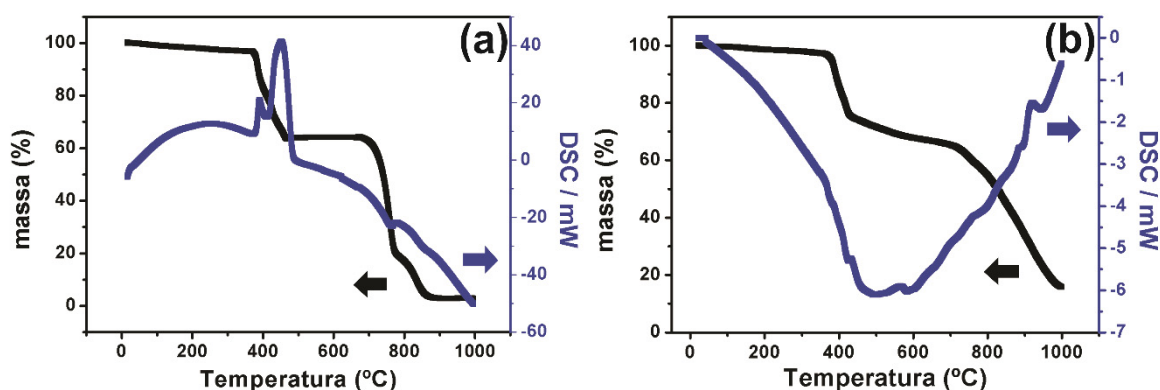
As espécies de sulfeto de molibdênio formadas em condições brandas são conhecidas por serem amorfas e possuírem elevada área superficial devido ao seu

tamanho nanométrico. Isso fez com que se tornassem interessantes para a aplicação como catalisador em reações de evolução de hidrogênio,^[116,154] além de também atuarem como cátodos em baterias de íon-lítio, obtendo maiores capacidades e estabilidade ao longo das curvas de carga e descarga comparado ao MoS₂ cristalino.^[49,155,156] Com isso, os filmes formados pela rota descrita neste capítulo possuem diferentes possibilidades de aplicação.

4.3 TRATAMENTO TÉRMICO DA AMOSTRA OBTIDA EM UMA ÚNICA FASE

Como discutido anteriormente, a amostra sintetizada em uma única fase é obtida na forma de pó e consiste em mistura dos sólidos amorfos MoO₃, MoS₃ e MoS₂. Uma alternativa para a obtenção majoritária de MoS₂ ou MoO₃ cristalinos é realizar o tratamento térmico dessa mistura. Como os resultados indicaram que as amostras preparadas com diferentes condições sintéticas são praticamente as mesmas, optou-se realizar esse trabalho com a amostra preparada em 3h, na presença do O₂ e a 23 °C, doravante referida somente como MoX. Para verificar as temperaturas em que ocorrem os processos de perda de massa do material foi realizada análise termogravimétrica da amostra MoX, em atmosfera ambiente (FIGURA 17a) e atmosfera inerte (FIGURA 17b).

FIGURA 17. CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA E DE DSC DA AMOSTRA MoX EM (A) AR SINTÉTICO E (B) ATMOSFERA INERTE (N₂).



FONTE: O autor.

O primeiro processo de perda de massa na curva termogravimétrica em atmosfera ambiente (FIGURA 17a) é de aproximadamente 2,5 % e ocorre em 150

°C, referente a água adsorvida na superfície do material. O segundo processo ocorre entre 370-440 °C, com uma perda de massa de 33,7 %. Nessa temperatura sob uma atmosfera oxidante ocorre a combustão do enxofre presente no MoS₂ e MoS₃ em SO₂. Nessa faixa estão ocorrendo dois eventos distintos (evidenciados pelos picos exotérmicos na calorimetria diferencial exploratória -DSC- nessa região), sendo que o outro evento pode estar relacionado à transição de fase do MoO₃, que passa a ser cristalino e formar a fase α .^[157] Os processos entre 700-890 °C, com perda de massa de 61,0 % e com processos endotérmicos no DSC são relacionados à sublimação do MoO₃.^[157–159]

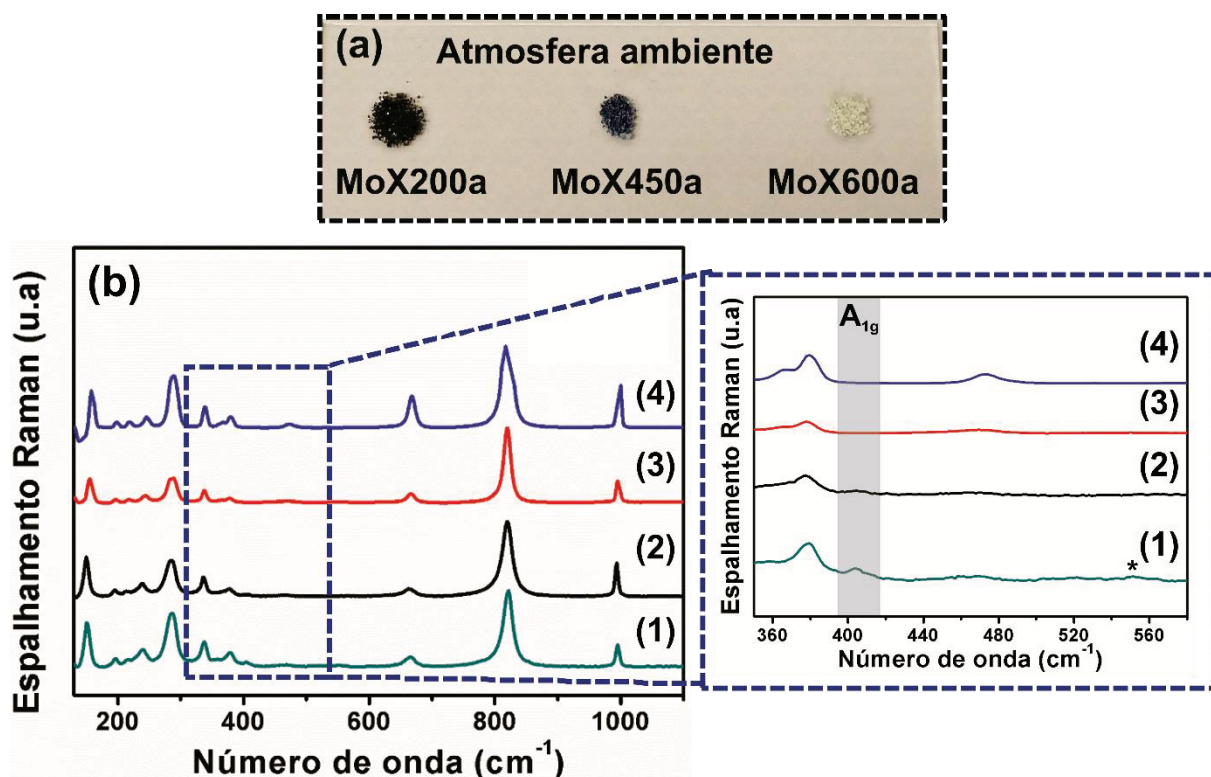
Na curva termogravimétrica em atmosfera inerte (FIGURA 17b), o primeiro processo de perda de massa ocorre em 150 °C com 2,1 %, referente a água adsorvida na superfície da amostra. O segundo processo ocorre entre 360-430 °C, associado a dois processos endotérmicos no DSC, com 22,5 % de perda de massa, referente à perda de enxofre elementar e transformação do MoS₃ em MoS₂,^[160–162] e outros processos endotérmicos entre 430-1000 °C associados à redução parcial do MoO₃ à MoO₂ e sublimação do MoO₃, MoO₂ e MoS₂.

Deste modo, para que ocorra a formação do MoO₃ é necessário realizar tratamentos térmicos em ar, em temperaturas a partir de 450 °C e abaixo de 870 °C, pois não há mais perda de massa do sulfeto do MoS₃ e ocorrerá apenas a mudança de fase do MoO₃. Por outro lado, para que ocorra a formação majoritária do MoS₂ é necessário realizar o tratamento térmico em atmosfera inerte, evitando a formação do α -MoO₃.

4.3.1 Tratamento térmico em atmosfera ambiente

De acordo com a curva termogravimétrica da amostra MoX (FIGURA 17) foram escolhidas três temperaturas para realizar o tratamento térmico: 200 °C, 450 °C e 600 °C. Os sólidos obtidos após o tratamento térmico apresentam cores diferentes, como é possível visualizar na FIGURA 18a. O tratamento térmico realizado a 200 °C (MoX200a) não apresentou mudanças no aspecto da amostra comparado ao sólido sem nenhum tratamento térmico (MoX). Já a amostra do tratamento térmico a 450 °C (MoX450a) apresentou uma cor azul e a amostra de 600 °C (MoX600a) apresentou uma coloração branca.

FIGURA 18. (A) FOTOGRAFIA DAS AMOSTRAS MoX200a, MoX450a E MoX600a, RESPECTIVAMENTE (B) ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO, COM A AMOSTRA CONTROLE MoX EM (1), MoX200a (2), MoX450a (3) E MoX600a (4) E AMPLIAÇÃO DA REGIÃO DAS BANDAS DE MoS₂ E MoS₃ MARCADOS COM *.



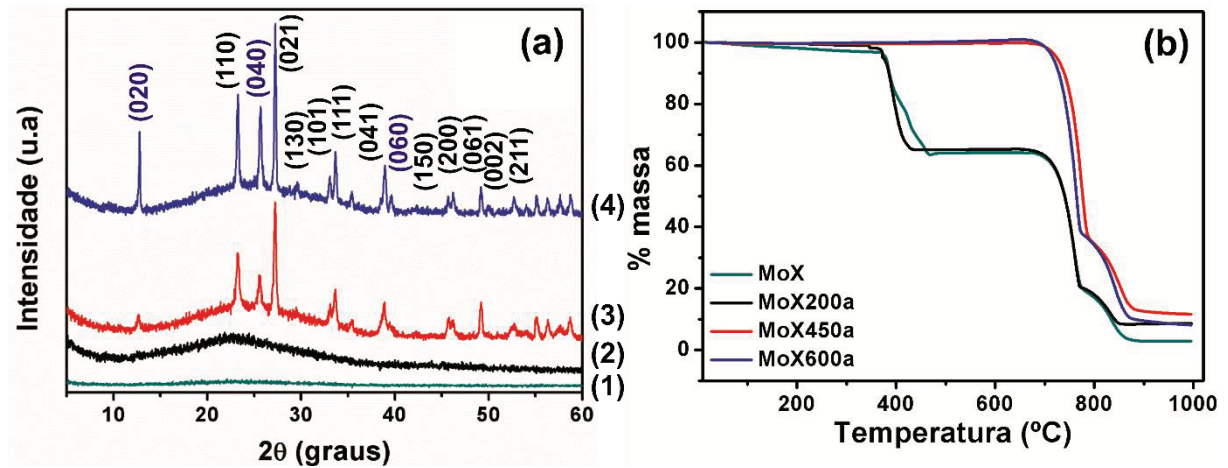
FONTE: O autor.

Os espectros Raman de todas as amostras resultantes do tratamento térmico e da amostra na ausência de tratamento (FIGURA 18b1-4) apresentam todas as bandas características do MoO₃, que foi discutido com maior profundidade na seção 4.1. A ausência de MoO₂ nas amostras pode ser confirmada pela ausência da banda característica desse óxido em 740 cm⁻¹.^[163] As bandas do MoS₃ (em 215, 317, 431 e 528 cm⁻¹) e MoS₂ (em 383 cm⁻¹ e 408 cm⁻¹) estão presentes apenas na amostra sem tratamento térmico ou na tratada a baixa temperatura (MoX e MoX200a), sendo um indício da formação majoritária do MoO₃ nas temperaturas de 450 °C e 600 °C. Os espectros foram normalizados pela intensidade da banda em 820 cm⁻¹, que está presente em todas as amostras.

Difratogramas de raios X das amostras estão apresentados na FIGURA 19a. A amostra tratada a 200°C (FIGURA 19a-2) permanece amorfa, da mesma forma que a amostra não-tratada (discutida na seção 4.1). Já as amostras tratadas a 450°C e 600°C (FIGURA 19a-3 e 19a-4) apresentam picos que indicam a cristalinidade do

material (o halo amorfo na região de 26° é devido ao porta-amostras de vidro), com picos característicos e indexados ao α - MoO_3 (JCPDS 05-0508).

FIGURA 19. (A) DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO PÓ DAS AMOSTRAS TRATADAS EM ATMOSFERA AMBIENTE (1) MoX, (2) MoX200a, (3) MoX450a E (4) MoX600a. (B) CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA COLETADA EM AR SINTÉTICO DAS AMOSTRAS APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO EM ATMOSFERA AMBIENTE.



FONTE: O autor.

No difratograma da FIGURA 19a-3 e 19a-4 os picos em $12,7^\circ$, $25,6^\circ$ e $39,0^\circ$ são correspondentes aos planos (020), (040) e (060) e confirmam o crescimento ao longo do plano (010) e a formação da fase α - MoO_3 através do tratamento térmico da mistura amorfa, sem nenhum pico correspondente a qualquer outra fase. Na literatura há casos da formação da fase β - MoO_3 em temperaturas até 400°C e com fluxo de oxigênio controlado, deste modo, mesmo que ocorra a formação desta fase no início da oxidação, ela logo se converteria na fase α pela temperatura utilizada nos tratamentos térmicos e pela estabilidade termodinâmica da mesma.^[60,164]

Através da lei de Scherrer (EQUAÇÃO 14) foi possível realizar uma estimativa do tamanho do cristalito ao longo do eixo b para as duas amostras, utilizando o pico relativo ao plano (040):

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (14)$$

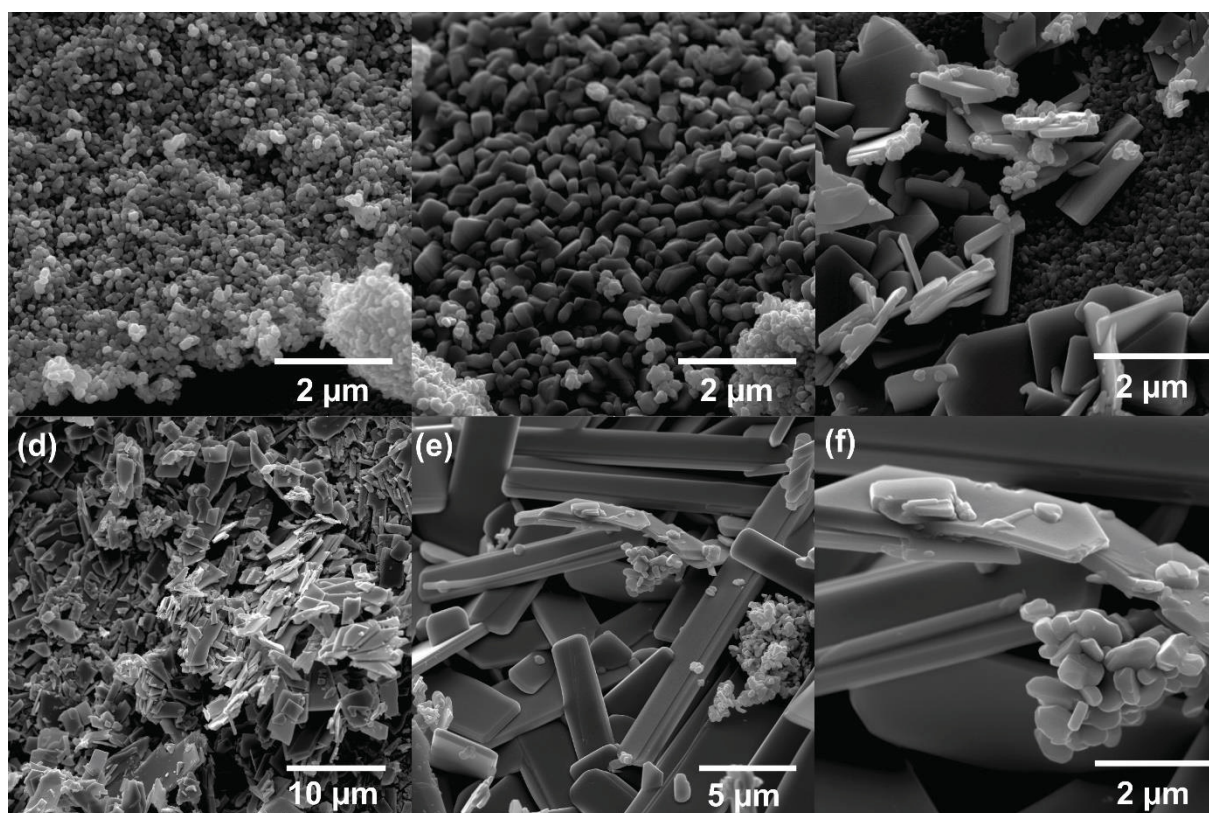
Onde K é o fator de forma, λ é o comprimento de onda do raio X ($0,154056\text{ nm}$), β é a largura à meia altura do pico, θ é o ângulo de Bragg em radianos e D é o

tamanho médio do cristalito. Os valores obtidos foram de 33,6 nm para a amostra MoX450a e 57,9 nm para a amostra MoX600a, indicando quase o dobro de crescimento das lamelas na direção do eixo b em maiores temperaturas.

As curvas termogravimétricas dos sólidos antes e após o tratamento térmico em atmosfera ambiente estão apresentadas na FIGURA 19b. Os processos de perda de massa das amostras sem tratamento térmico e com tratamento térmico de 200 °C (MoX e MoX200a, respectivamente) são os mesmos, corroborando com os dados obtidos por Raman e difratometria de raios X, de que não houve mudança estrutural na amostra tratada nessa temperatura. Como comentado anteriormente, o processo de perda de massa entre 370-440 °C está associado à oxidação das espécies para formar o α -MoO₃ e ocorre a perda do sulfeto, através da combustão, formando SO₂.^[165] As amostras com tratamento térmico em 450 °C e 600 °C apresentam esse processo de perda de massa, sendo mais um indício de que nesta temperatura a fase α é estável, e que a proposta de usar o tratamento térmico da amostra MoX para preparar MoO₃ puro foi exitosa. Os processos de perda de massa acima de 790 °C estão associados à sublimação do MoO₃.^[157–159]

Diferentes temperaturas no tratamento térmico das amostras influenciam significativamente a morfologia das mesmas, como pode ser observado nas imagens de MEV da FIGURA 20a-f. Na amostra MoX450a foram encontradas três morfologias distintas em diferentes regiões da amostra: globular, hexagonal e placas lamelares, FIGURA 20a-c, respectivamente. Já a amostra MoX600a apresentou a morfologia de placas retangulares, sendo possível visualizar o empilhamento das mesmas na FIGURA 20d-f. A homogeneidade na morfologia da amostra MoX600a pode estar atrelada à sua maior cristalinidade comparada à amostra MoX450a, especialmente nos picos referentes aos planos (020), (040) e (060), que são responsáveis pelo crescimento no plano basal.

FIGURA 20. IMAGENS DE MEV DAS AMOSTRAS TRATADAS TERMICAMENTE A 450 °C E 600 °C. A AMOSTRA MoX450a APRESENTOU DIFERENTES MORFOLOGIAS (A-C) E A AMOSTRA MoX600a APRESENTOU MORFOLOGIA DE PLACAS RETANGULARES POR TODA A AMOSTRA (D-F).



FONTE: O autor.

Com os dados obtidos até o momento podemos concluir que a coloração azul da amostra MoX450a provém de vacâncias de oxigênio no sólido, que causam a redução de alguns centros metálicos para manter a neutralidade. Assim sendo, além de espécies de Mo^{VI} também têm-se Mo^{V} , que é conhecido pela sua coloração azul, levando a um intermediário do tipo $\text{Mo}_{1-2x}^{\text{VI}}\text{Mo}_{2x}^{\text{V}}\text{O}_{3-x}$. Ao aumentar a temperatura, as vacâncias vão sendo preenchidas com a oxidação do material, levando à formação mais cristalina da fase α , o que causa a mudança na coloração e na morfologia do material, causando a formação majoritária das placas observadas nas imagens de MEV (FIGURA 20a-f).

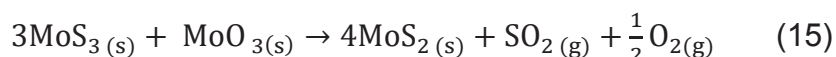
O MoO_3 pode ter outras morfologias além das mostradas anteriormente, como nanofibras,^[166] nanobastões,^[167] nanofitas,^[168] nanofios^[91] e todas dependem dos parâmetros de síntese utilizados. Muitas rotas utilizam síntese hidrotermal, que tem um tempo longo de duração e/ou fazem uso de *templates*, deste modo, a rota proposta neste trabalho é simples para a obtenção de diferentes morfologias.

A variação na morfologia também torna o MoO_3 interessante para diferentes aplicações, como baterias,^[72,92,168] supercapacitores,^[169,170] sensores de gás^[171] e fotocatalise,^[172] mostrando assim, a potencialidade do material obtido neste trabalho para futuras aplicações.

4.3.2 Tratamento térmico em atmosfera inerte

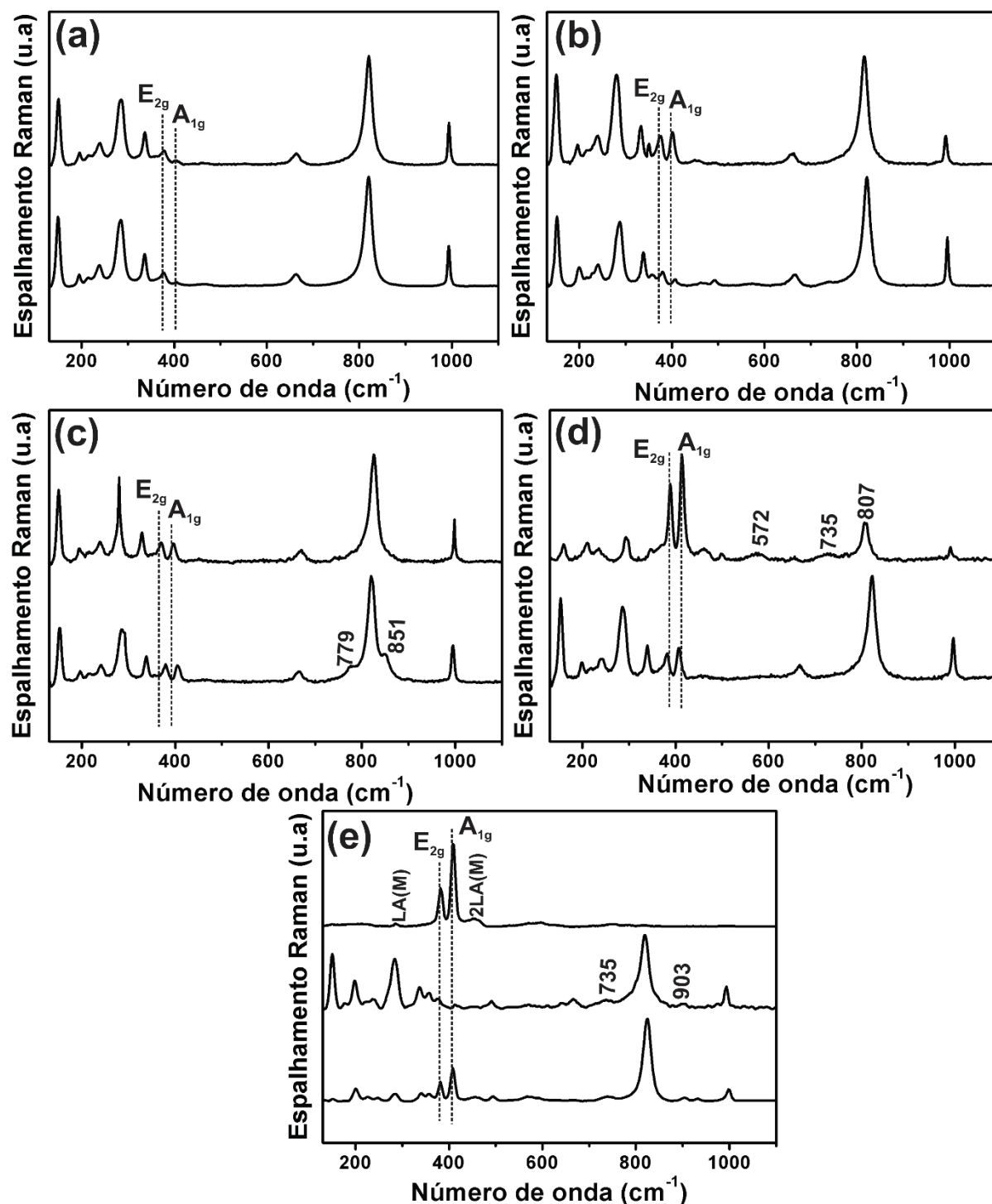
De maneira similar ao descrito anteriormente, as temperaturas escolhidas para o tratamento térmico em atmosfera inerte foram baseadas na curva termogravimétrica da FIGURA 17, sendo elas: 200 °C, 370 °C, 450 °C, 600 °C e 800 °C, dando origem as amostras MoX200i, MoX370i, MoX450i, MoX600i e MoX800i, respectivamente.

Ao contrário do que ocorreu ao realizar o tratamento térmico em atmosfera ambiente, a cor dos sólidos tratados em atmosfera inerte não mudou e em todas as temperaturas foi mantida a cor cinza escuro com aspecto metálico. Com o aquecimento, é esperado que ocorra a redução das espécies S_2^{2-} do MoS_3 , levando à formação do MoS_2 , de acordo com a EQUAÇÃO 15.



Os espectros Raman das amostras preparadas nas diferentes temperaturas estão presentes na FIGURA 21. As bandas do MoS_2 podem ser visualizadas nos espectros em 383 cm^{-1} e 407 cm^{-1} (modos E_{2g} e A_{1g} , respectivamente) e a amostra MoX200i (FIGURA 21a) também possui as bandas referentes ao MoS_2 , porém com a intensidade muito baixa comparada as demais amostras. As bandas do MoO_3 estão presentes nos espectros das amostras tratadas em temperaturas mais baixas (200 °C, 370 °C e 450 °C), indicando a estabilidade do óxido em diferentes temperaturas. Como a atmosfera utilizada no tratamento térmico é inerte e algumas temperaturas são bastante elevadas, pode ocorrer a redução parcial do MoO_3 .^[170]

FIGURA 21. ESPECTROS RAMAN REPRESENTATIVOS DAS AMOSTRAS APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO EM ATMOSFERA INERTE. EM (A) MoX200i, (B) MoX370i, (C) MoX450i, (D) MoX600i E (E) MoX800i.



FONTE: O autor.

A amostra MoX200i não possui nenhuma banda referente ao MoO₂, indicando que esta temperatura não é suficiente para que ocorra a redução do MoO₃. Ao aumentar a temperatura do tratamento térmico ocorrem dois efeitos

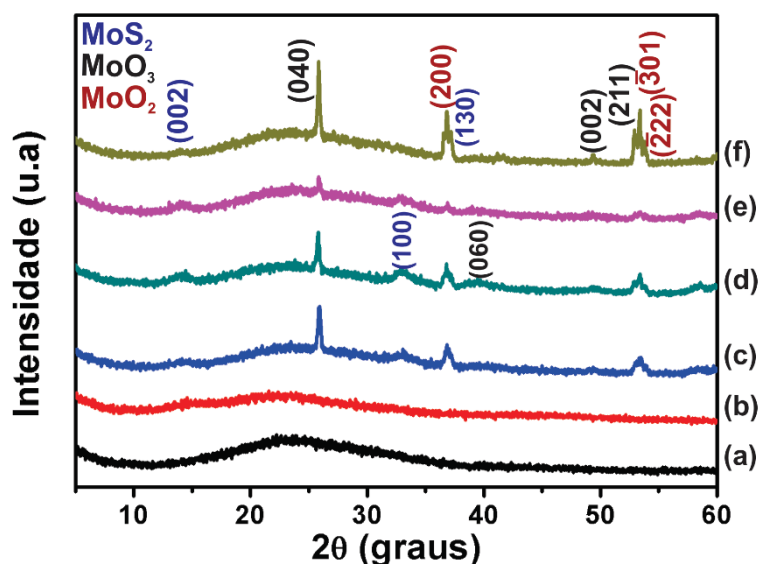
interessantes: i) os modos vibracionais E_{2g} e A_{1g} do MoS_2 têm um aumento considerável na intensidade, chegando a ter espectros apenas com as bandas do MoS_2 na amostra MoX800i (FIGURA 21e), e ii) há um deslocamento das bandas na região entre $600\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, que são exclusivas dos óxidos de molibdênio. No primeiro caso a temperatura em atmosfera inerte exerce um papel fundamental para a formação do MoS_2 e tratamentos térmicos em maiores temperaturas tendem a gerar materiais mais cristalinos, o que acarreta no aumento da intensidade das bandas nos espectros Raman,^[173] como foi observado nas amostras MoX600i e MoX800i (FIGURA 21d-e). No segundo caso, o deslocamento que é verificado nas bandas pode estar relacionado à diferença no estado de oxidação do molibdênio, no número de oxigênios coordenados e na simetria do centro metálico, pois é reportado na literatura que a espectroscopia Raman é sensível a esses fatores, que pode acarretar na diminuição dos comprimentos de ligação, que irão interferir nos modos vibracionais do material.^[174,175]

A presença de vacâncias de oxigênio causa deslocamento de bandas no espectro Raman,^[152] que não necessariamente estão relacionadas a redução completa do MoO_3 ao MoO_2 , o que explica as bandas de baixa intensidade e ombro em 737 cm^{-1} na amostra MoX370i (FIGURA 21b) e ombros em 779 cm^{-1} e 851 cm^{-1} na amostra MoX450i (FIGURA 21c). Já em temperaturas mais elevadas a redução ocorre em maior grau, o que aumenta o número de vacâncias de oxigênio na estrutura do MoO_3 , mudando o perfil do espectro. Esse comportamento fica evidente na amostra MoX600i, onde há o surgimento de bandas em 209 , 572 , 735 cm^{-1} e 807 cm^{-1} que apontam uma mudança na esfera de coordenação do molibdênio, mas sem a formação do MoO_2 e na amostra MoX800i, com bandas em 572 , 735 e 903 cm^{-1} , sendo as duas primeiras características do MoO_2 ,^[176] e a terceira está relacionada à presença de tetraedros distorcidos na estrutura, indicando que nesta temperatura ocorre uma maior redução do MoO_3 .^[152]

Os difratogramas das amostras estão apresentados na FIGURA 22a-f e corroboram com os dados obtidos por espectroscopia Raman de que ocorre uma redução gradativa do óxido, pois o perfil é diferente comparado ao difratograma das amostras tratadas em atmosfera ambiente (FIGURA 19a). O pico correspondente ao plano (002) do 2H- MoS_2 , que indica a sua estrutura lamelar, está presente em $14,4^\circ$ em todas as amostras tratadas acima de 370°C , porém sua intensidade relativa aos outros picos do difratograma é baixa, indicando a baixa cristalinidade do MoS_2

formado. O pico referente ao plano (040) do α - MoO_3 em $25,8^\circ$ está presente em todas as amostras tratadas acima de 370°C e aumenta de intensidade com o aumento da temperatura, favorecendo o crescimento do óxido ao longo do plano (010). Outros planos referentes ao MoS_2 , MoO_3 e MoO_2 estão indicados no difratograma e estão mais evidentes na amostra MoX800i devido à maior temperatura utilizada no tratamento térmico, que favorece o processo de cristalização.^[177]

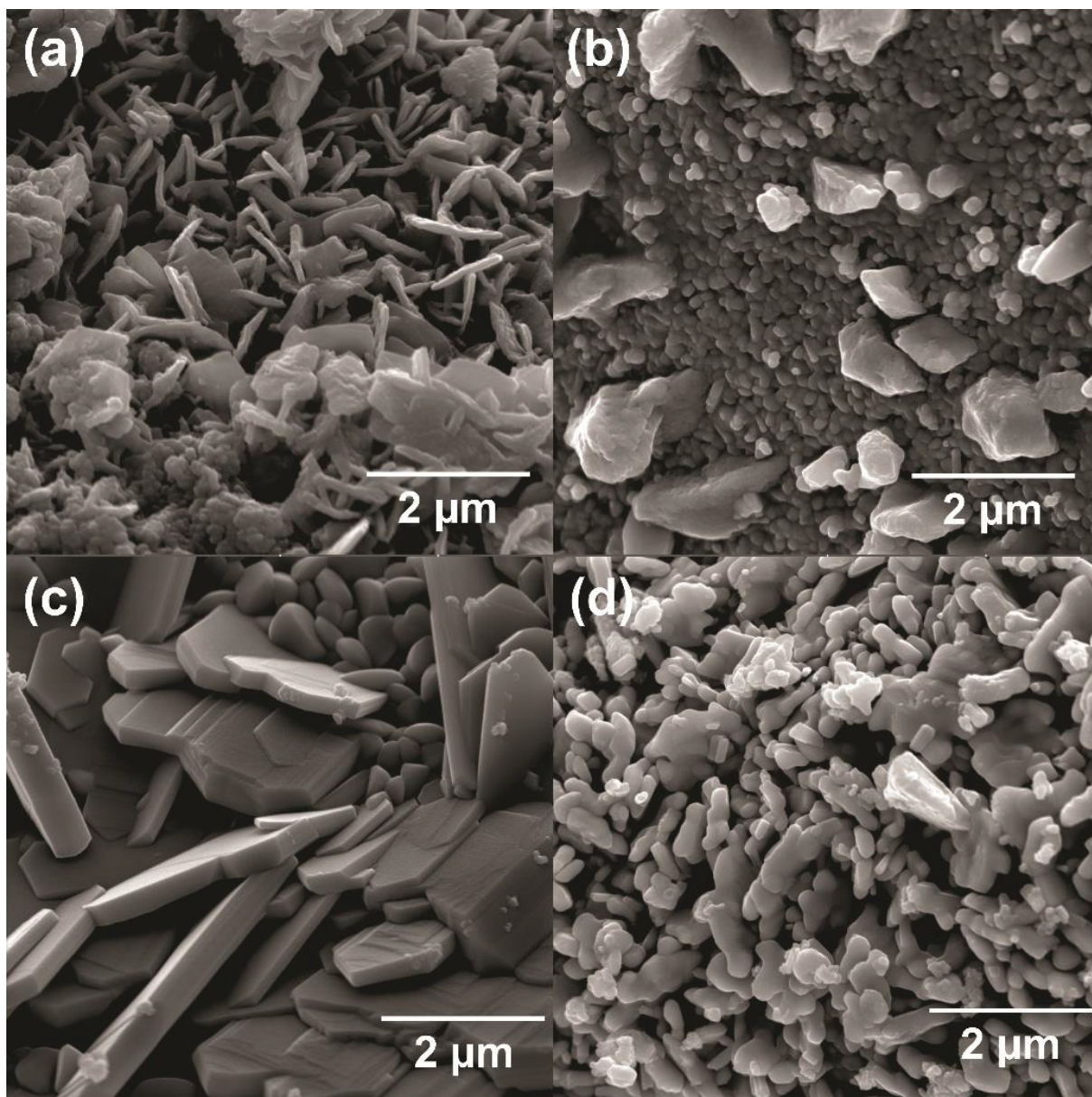
FIGURA 22. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS (a) MoX, (b) MoX200i, (c) MoX370i, (d) MoX450i, (e) MoX600i e (f) MoX800i.



FONTE: O autor.

Através das imagens de MEV é possível verificar a morfologia dos materiais, que são bastante distintas entre si, FIGURA 23a-d. A morfologia da amostra MoX370i apresenta estrutura do tipo *flower like*, já a amostra MoX450i possui morfologia globular, a amostra MoX600i possui morfologia semelhante à amostra tratada na mesma temperatura em atmosfera ambiente, com placas aglomeradas, e a amostra MoX800i possui morfologia de placas irregulares. Essa mudança na morfologia pode estar atrelada às mudanças estruturais que foram observadas nos dados obtidos através da espectroscopia Raman, difratometria de raios X e análise termogravimétrica.

FIGURA 23. IMAGENS DE MEV DOS SÓLIDOS TRATADOS TERMICAMENTE EM ATMOSFERA INERTE, (A) MoX370i, (B) MoX450i, (C) MoX600i E (D) MoX800i.



FONTE: O autor.

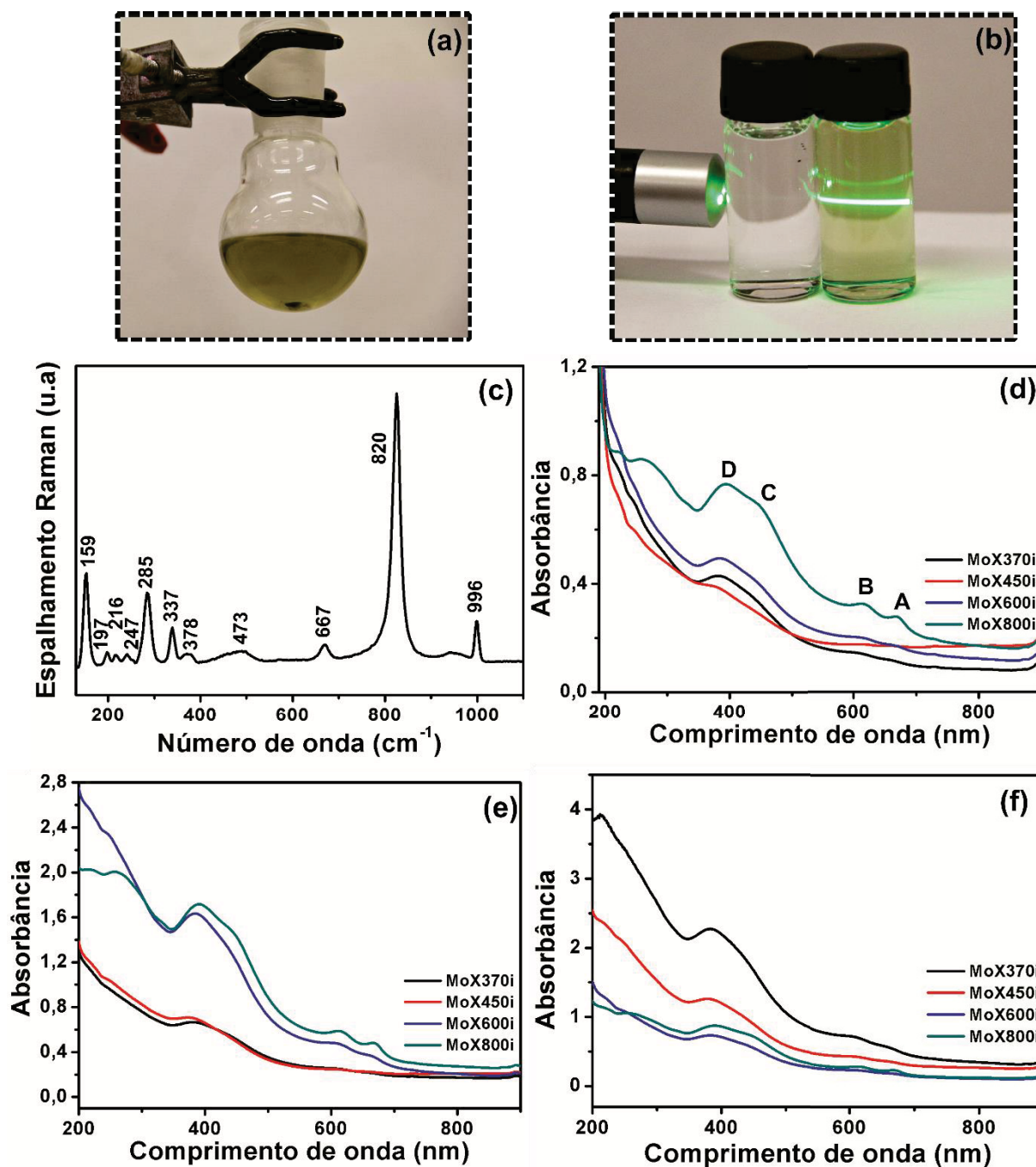
4.4 DISPERSÃO DAS AMOSTRAS TRATADAS EM ATMOSFERA INERTE

A dispersão do material em um solvente apropriado é a primeira etapa necessária para a formação de filmes finos em interfaces líquido-líquido. Como o objetivo deste trabalho envolve a obtenção de materiais na sua forma bidimensional, também se faz necessário a utilização de um solvente que esfolie o material. É comumente reportado na literatura a utilização de NMP para a esfoliação de grafeno,

TMDs, BP, entre outros materiais 2D, entretanto esse solvente apresenta algumas desvantagens, dentre elas a toxicidade, alto ponto de ebulição (que dificulta sua remoção após a dispersão) e geração de produtos de degradação sob efeito do ultrassom,^[178] tornando necessário a busca por outros solventes. Com base em trabalhos anteriores no nosso grupo de pesquisa,^[179] optou-se por utilizar a acetonitrila na dispersão e esfoliação das amostras tratadas em atmosfera inerte.

Para todas as amostras, foi observado que ao término da sonicação ainda sobra material não disperso no fundo do balão FIGURA 24a, que foi separado por centrifugação, lavado e caracterizado. Para uma melhor caracterização tanto do sólido que permanece não-disperso, quanto da dispersão, foi realizada uma dispersão com maior volume (2 mg de sólido em 20 mL de solvente, amostra MoX370i) e ao término da sonicação o sólido foi centrifugado, lavado e seco para caracterização.

FIGURA 24. (A) FOTOGRAFIA DA DISPERSÃO EM MAIOR VOLUME COM O SÓLIDO QUE NÃO DISPERSA AO FINAL DE 3 H DE SONICAÇÃO DA AMOSTRA MoX370i, (B) FOTOGRAFIA DO SOLVENTE (ESQUERDA) E DA DISPERSÃO DA AMOSTRA MoX370i (DIREITA) SOB O FEIXE DE UM LASER, MOSTRANDO O EFEITO TYNDALL, (C) ESPECTRO RAMAN CARACTERÍSTICO DO SÓLIDO COLETADO AO TÉRMINO DA DISPERSÃO DE MAIOR VOLUME DA AMOSTRA MoX370i E ESPECTROS UV-VIS DAS AMOSTRAS MoXi DISPERSAS EM ACETONITRILA COM (D) 3 H, (E) 6 H E (F) 9 H DE SONICAÇÃO.



FONTE: O autor.

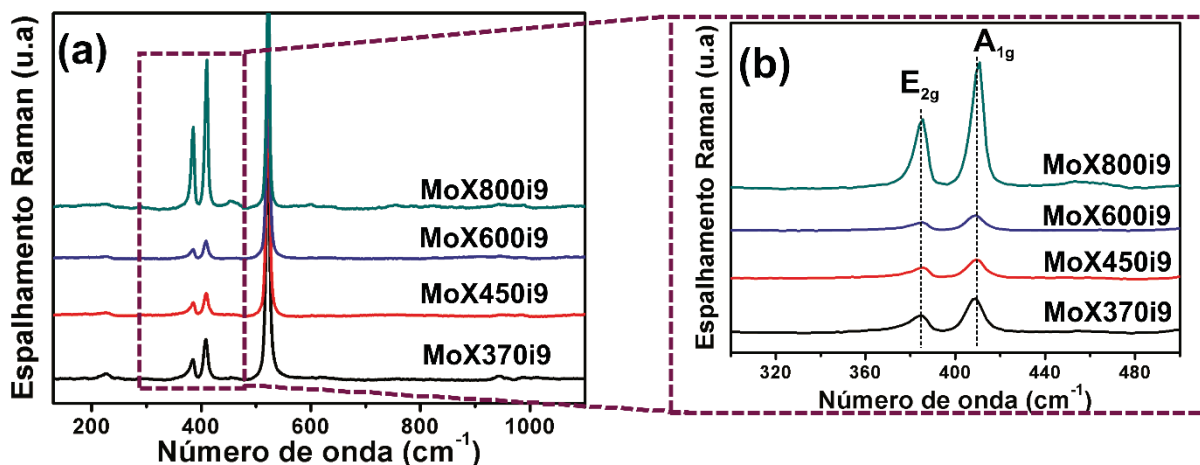
Após a centrifugação e separação do sólido não disperso, a formação de dispersões estáveis foram confirmadas para todas as amostras através do efeito Tyndall, como pode ser observado na FIGURA 24b pela dispersão do feixe do laser ao atravessar a dispersão da amostra MoX370i. Ao caracterizar o sólido não disperso (FIGURA 24c) foi observada a presença do perfil característico do MoO_3 , não sendo encontradas bandas referentes ao MoS_2 , indicando que ocorre uma separação da mistura sintetizada inicialmente.

Na FIGURA 24d-f estão presentes os espectros UV-Vis das dispersões após a centrifugação e separação do sólido. É possível observar a presença de quatro bandas características do MoS_2 em todas as amostras, em aproximadamente 395 (D), 450 (C), 610 (B) e 660 (A) nm, sendo que as duas primeiras são atribuídas à transição da banda de valência para a banda de condução e as duas últimas à excitações no ponto K da zona de Brillouin.^[23,180] Nenhuma banda atribuída aos óxidos de molibdênio foram observadas nos espectros UV-Vis das dispersões.

Pelo controle da massa inicial de sólido submetido ao processo de dispersão, descontando-se o sólido não-disperso separado por centrifugação, e evaporando-se o solvente para determinar a massa que realmente ficou dispersa, obteve-se concentrações de $0,02 \text{ mg mL}^{-1}$ para as amostras MoX370i e MoX600i, e de $0,03 \text{ mg mL}^{-1}$ para as amostras MooX450i e MoX800i,

As dispersões com 9 h de sonicação foram gotejadas em substratos de Si e secas em estufa à 70°C para a caracterização por espectroscopia Raman e os espectros representativos de cada dispersão podem ser visualizados na FIGURA 25a. É observado em todos os espectros unicamente a presença dos modos vibracionais característicos do MoS_2 ,^[181] sem a presença de nenhuma banda relacionada ao MoO_3 , corroborando com os dados observados nos espectros UV-Vis das dispersões (FIGURA 24d-f) e espectro Raman do sólido não disperso (FIGURA 24c), de que ocorre a separação da mistura inicial no processo de dispersão em acetonitrila. Quanto à posição das bandas, não foram verificados deslocamentos de uma amostra para outra, como pode ser observado na ampliação da FIGURA 25b, com as duas bandas centralizadas em 383 cm^{-1} e 408 cm^{-1} , que não é o deslocamento verificado em monocamadas de MoS_2 .

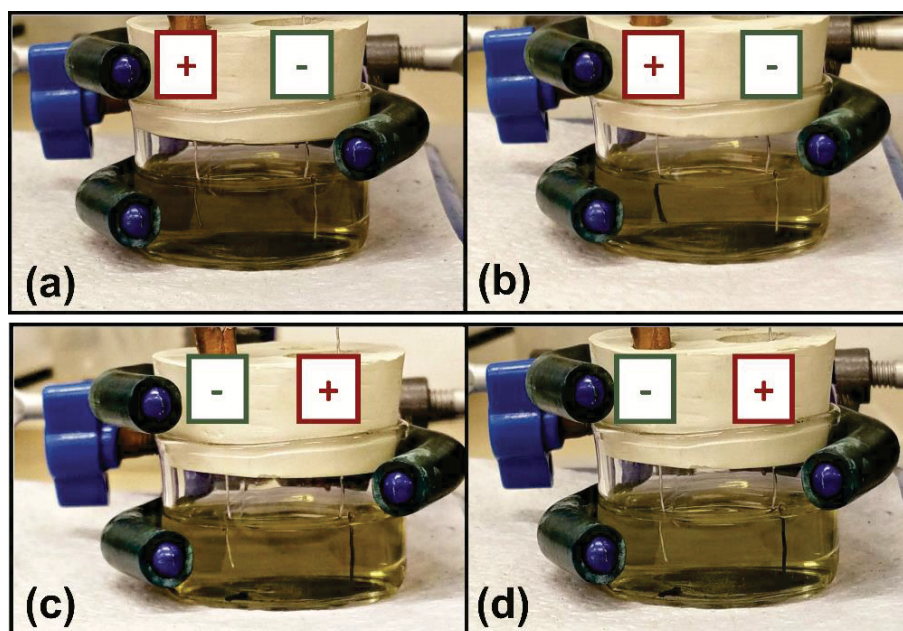
FIGURA 25. (A) ESPECTROS RAMAN DAS DISPERSÕES EM SI E (B) AMPLIAÇÃO DA REGIÃO DAS BANDAS DO MoS₂. A BANDA INTENSA EM 520 cm⁻¹ É ATRIBUÍDA AO SUBSTRATO DE Si.



FONTE: O autor.

Experimentos de eletrocinética foram realizados na dispersão da amostra MoX370i e nos revelam informações importantes acerca da dispersão, FIGURA 26a-d. Ao aplicar um potencial definido (+4 mV) em dois eletrodos de platina imersos na dispersão, foi verificado a migração do sólido disperso para o eletrodo positivo. O mesmo ocorre ao inverter a polarização dos eletrodos, aplicando-se um potencial de -4 mV, indicando que o MoS₂ está carregado negativamente, sugerindo que essas dispersões possuem uma estabilização eletrostática. Esse comportamento é semelhante ao observado em nosso grupo de pesquisa para dispersões de nanotubos de carbono em diferentes solventes orgânicos.^[182] A presença de cargas na dispersão pode ser atribuída à transferência eletrônica do próprio solvente ou de algum produto de degradação da acetonitrila gerado sob o efeito do ultrassom.^[183,184] Um trabalho recente publicado por Jawaid *et al* demonstra que os subprodutos obtidos pela decomposição do NMP e acetonitrila são responsáveis pela estabilização de dispersões de MoS₂, transferindo carga para as lamelas dispersas e induzindo a estabilização eletrostática das dispersões.^[185]

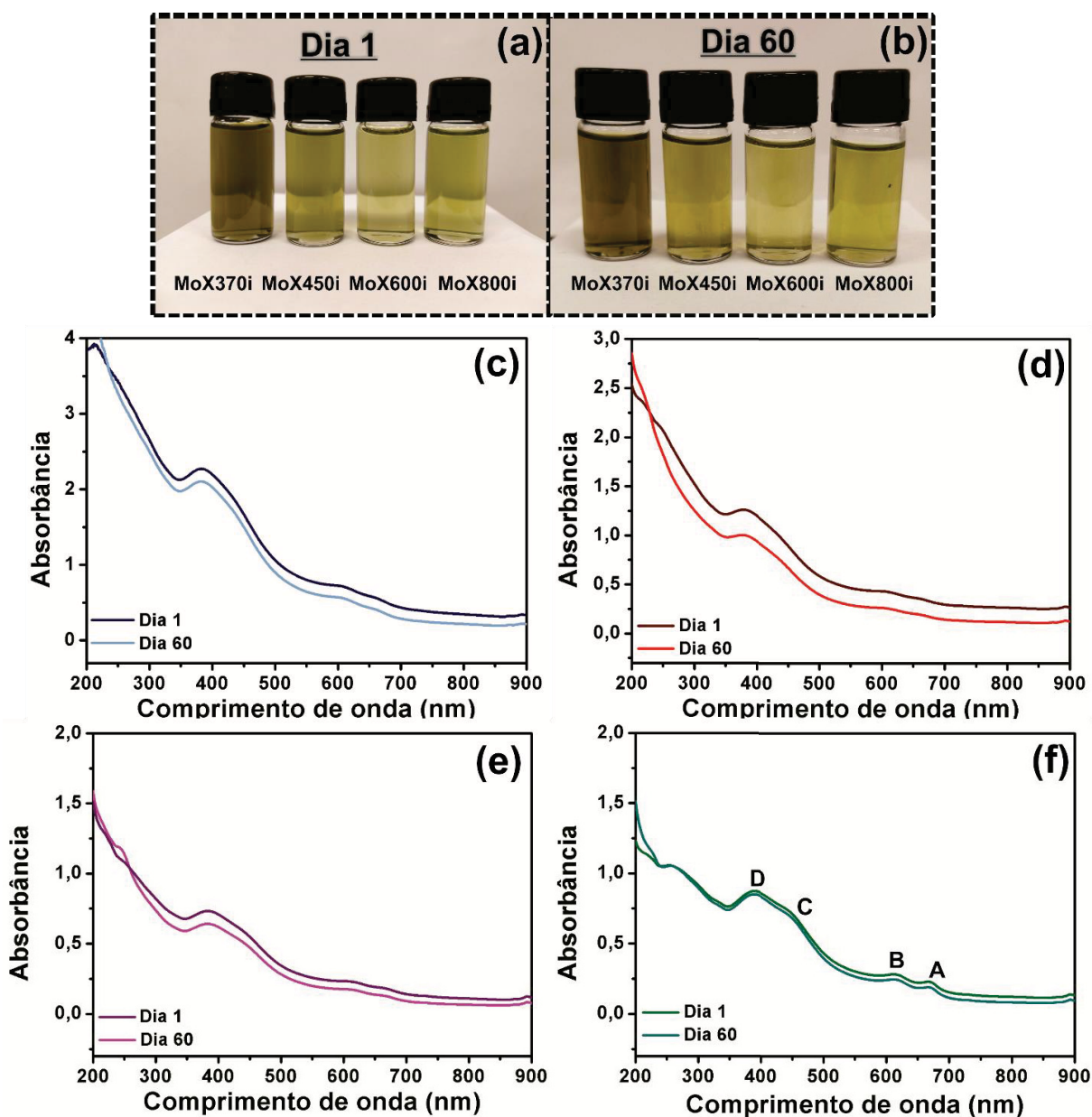
FIGURA 26. EXPERIMENTO DE ELETROKINETICA DA DISPERSÃO MoX370i COM 3 H DE SONICAÇÃO (A) NO INÍCIO E (B) APÓS UMA HORA APLICANDO UM POTENCIAL DE + 4 mV E (C) NO INÍCIO E (D) APÓS UMA HORA APLICANDO UM POTENCIAL DE - 4 mV.



FONTE: O autor.

A estabilidade das dispersões foi avaliada através da espectroscopia UV-Vis, Figura 27 a-f. Todas as amostras apresentam boa estabilidade após 2 meses em repouso e a porcentagem entre a absorbância inicial e final das amostras MoX370i, MoX450i, MoX600i e MoX800i foi 92%, 80%, 87% e 97%, respectivamente, confirmando a estabilidade das dispersões. A formação de cargas na superfície do MoS₂ pode explicar a alta estabilidade observada nas dispersões e o mecanismo de separação entre o sulfeto e óxido, pois se a carga é transferida apenas ao MoS₂ e não para o MoO₃, consequentemente ele não irá dispersar, separando a mistura. Essa rota fornece uma ampla gama de possibilidades, como realizar a separação da mistura entre sulfeto e óxido ao dispersar a amostra em acetonitrila, como também obter uma dispersão da mistura, escolhendo solventes apropriados para a dispersão de ambos os materiais, como uma mistura de água/etanol,^[186,187] dimetilformamida,^[188] entre outros. Um aspecto relevante a ser considerado aqui é que nenhum aditivo ou surfactante é adicionado à amostra, que também não passa por nenhuma etapa de intercalação mecânica, as quais são usualmente empregadas para preparar dispersões esfoliadas de MoS₂.^[189]

FIGURA 27. (A) FOTOGRAFIA DA DISPERSÃO RECÉM PREPARADA COM 9 H DE SONICAÇÃO, (B) FOTOGRAFIA DA DISPERSÃO APÓS 60 DIAS DO SEU PREPARO, ESPECTRO UV-VIS DAS DISPERSÕES RECÉM PREPARADAS E APÓS 60 DIAS DAS AMOSTRAS (C) MoX370i, (D) MoX450i, (E) MoX600i E (F) MoX800i.

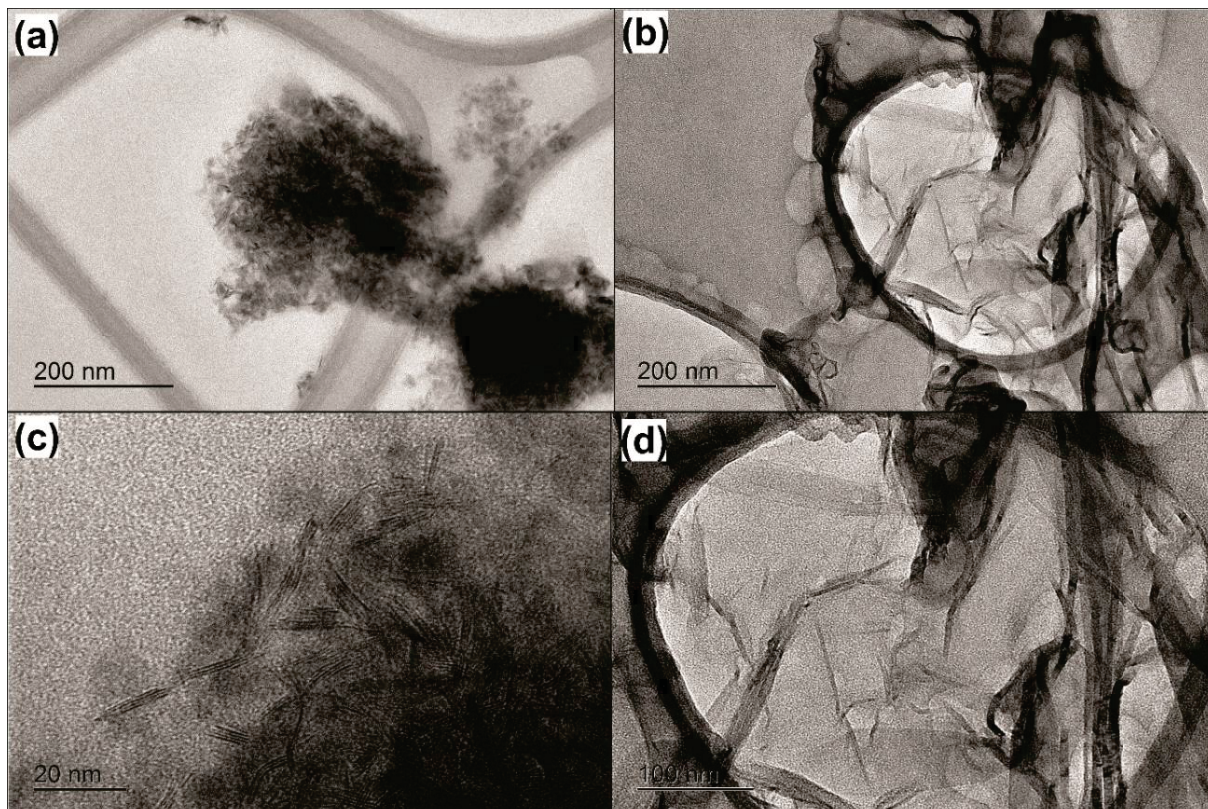


FONTE: O autor.

Imagens de MET do sólido disperso nos revelam que a acetonitrila atua, também, na esfoliação do MoS₂, FIGURA 28a-d. É possível observar na amostra MoX370i (FIGURA 28a) uma estrutura mais aglomerada e ao aumentar a magnificação (FIGURA 28c) verificamos que o número de camadas varia entre três e oito, confirmando a esfoliação do material. A amostra MoX800i apresenta uma

estrutura característica de materiais bidimensionais, com o aspecto de uma folha amassada (FIGURA 28 b e d).

FIGURA 28. IMAGENS DE MET DAS DISPERSÕES DAS AMOSTRAS MoX370i (A, C) E MoX800i (B, D) COM 3 H DE SONICAÇÃO.



FONTE: O autor.

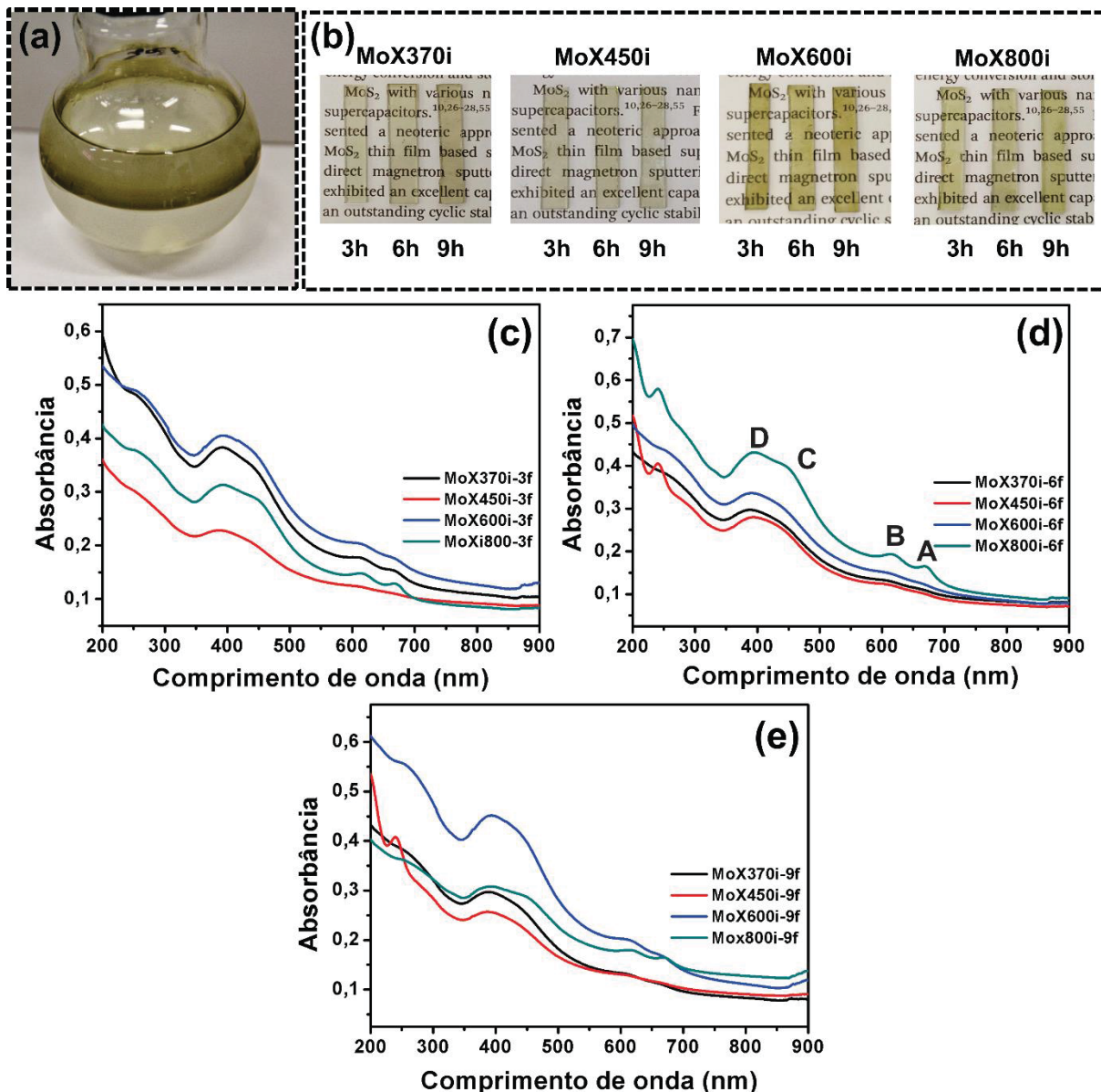
A caracterização das dispersões realizadas em acetonitrila nos revelam que esse solvente atua na separação da mistura obtida inicialmente e que esse processo está atrelado à possível oxidação da acetonitrila no ultrassom, que poderia gerar espécies que transferem carga para o MoS_2 , de modo que a superfície deste material fica carregada negativamente, conferindo assim uma estabilização eletrostática para as dispersões. A acetonitrila também esfolia o MoS_2 , como as imagens de MET mostram, obtendo-se assim MoS_2 com três a oito camadas. As dispersões descritas nesta sessão foram utilizadas para a formação de filmes finos em interfaces líquido-líquido, que será discutido com maior profundidade na próxima sessão.

4.5 FILMES FINOS DAS AMOSTRAS TRATADAS EM ATMOSFERA INERTE

Para explorar as possíveis aplicações do material após o tratamento térmico é necessário que este seja processado na forma de filmes finos. A rota desenvolvida no GQM^[102,106,137–139] consiste na dispersão do material em uma das fases do sistema bifásico, para que sob agitação o material migre para a interface líquido-líquido e forme um filme autossustentável.

As dispersões de MoS₂ preparadas em acetonitrila, cujos resultados foram discutidos com maior profundidade na sessão 4.4, foram utilizadas para a formação de filmes finos, adicionando um sistema bifásico entre água/tolueno à dispersão sob agitação de 2500 rpm. Ao cessar a agitação, foi observada a formação de um filme fino na interface líquido-líquido, FIGURA 29a. As amostras tratadas nas diferentes temperaturas (exceto à 200 °C) foram dispersas por esta rota e o tempo de sonicação foi variado em 3 h, 6 h e 9 h. Uma das vantagens da metodologia utilizada para a formação do filme é sua transparência, que é bastante desejável para aplicações, e todos os filmes apresentaram essa propriedade, como pode ser visualizado na fotografia dos filmes depositados sobre vidro na FIGURA 29b. A coloração dos filmes não varia nas diferentes amostras, apenas a intensidade da cor, que pode estar associada à maior quantidade de MoS₂ na amostra e/ou disperso. Os espectros UV-Vis representativos dos filmes depositados sobre quartzo podem ser visualizados na FIGURA 29a-c, e as quatro bandas características do MoS₂ (discutidas anteriormente na sessão 4.4) estão presentes no espectro, indicadas como D, C, B e A, respectivamente.

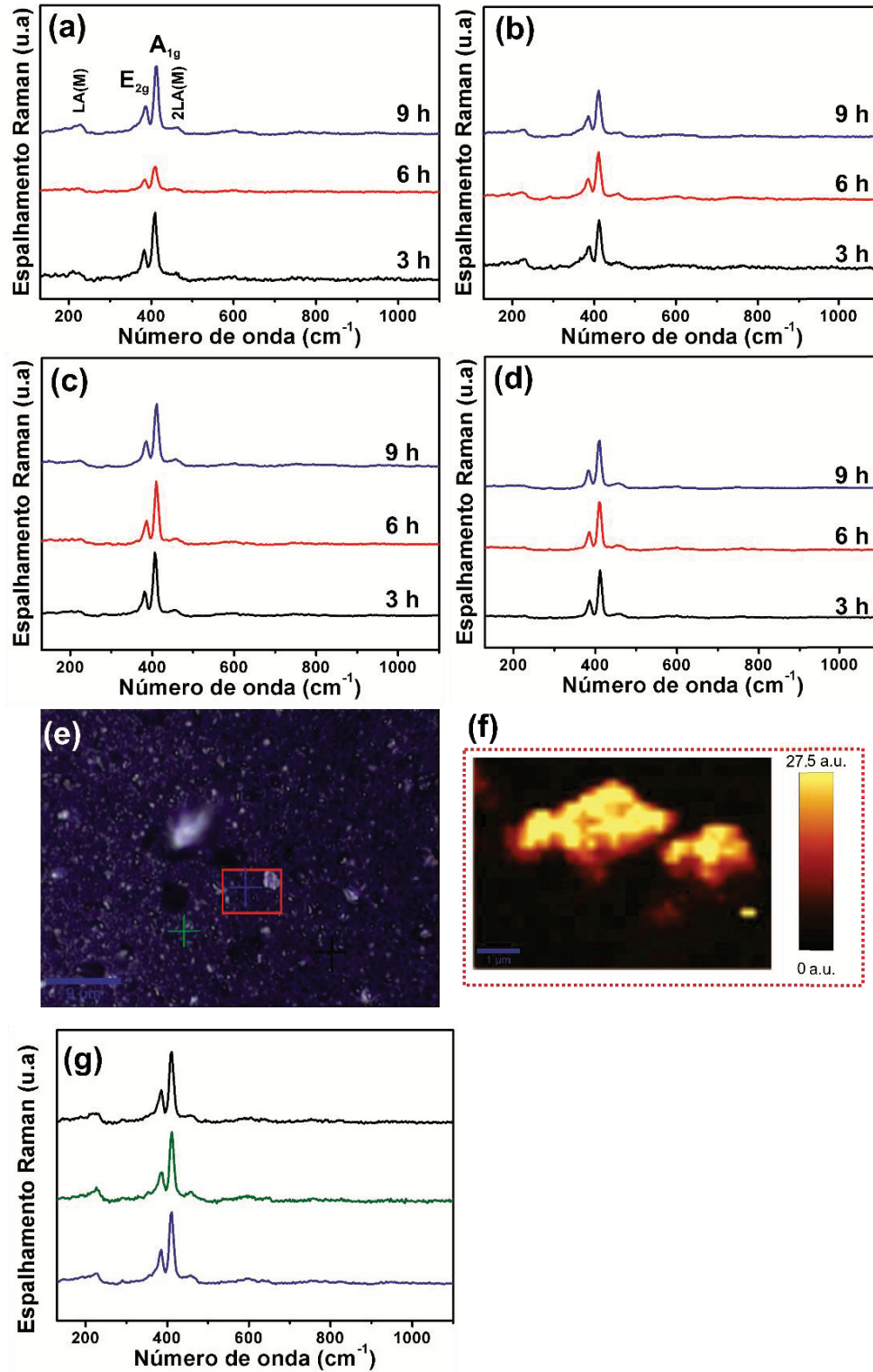
FIGURA 29. (A) FOTOGRAFIA DO FILME GERADO COM A DISPERSÃO DA AMOSTRA MoX370i UTILIZANDO O MÉTODO INTERFACIAL LÍQUIDO-LÍQUIDO E (B) FOTOGRAFIA DOS FILMES FORMADOS COM AS DISPERSÕES MoX370i, MoX450i, MoX600i E MoX800i, COM DIFERENTES TEMPOS DE SONICAÇÃO E ESPECTROS UV-VIS DAS AMOSTRAS MoX370i, MoX450i, MoX600i E MoX800i COM DIFERENTES TEMPOS DE SONICAÇÃO: (C) 3 h, (D) 6 h E (E) 9h.



FONTE: O autor.

Os espectros Raman dos filmes estão presentes na FIGURA 30a-d. É possível observar a presença das bandas referentes aos modos E_{2g} e A_{1g} do MoS_2 em todos os espectros coletados, sem nenhum sinal das bandas referentes ao MoO_3 ou qualquer outra espécie (foram coletados, pelo menos, dez espectros em diferentes regiões da amostra), corroborando com os dados discutidos anteriormente.

FIGURA 30. ESPECTROS RAMAN REPRESENTATIVOS DOS FILMES (A) MoX370i-f, (B) MoX450i-f, (C) MoX600i-f, (D) MoX800i-f COM DIFERENTES TEMPOS DE DISPERSÃO, (E) IMAGEM ÓTICA, (F) MAPEAMENTO RAMAN DA INTENSIDADE DAS BANDAS EM 383 cm^{-1} E 408 cm^{-1} DO MoS_2 E (G) ESPECTROS PONTUAIS NA REGIÃO DESTACADA DE MESMA COR NA IMAGEM ÓTICA (E) DA AMOSTRA MoX370i-3f.



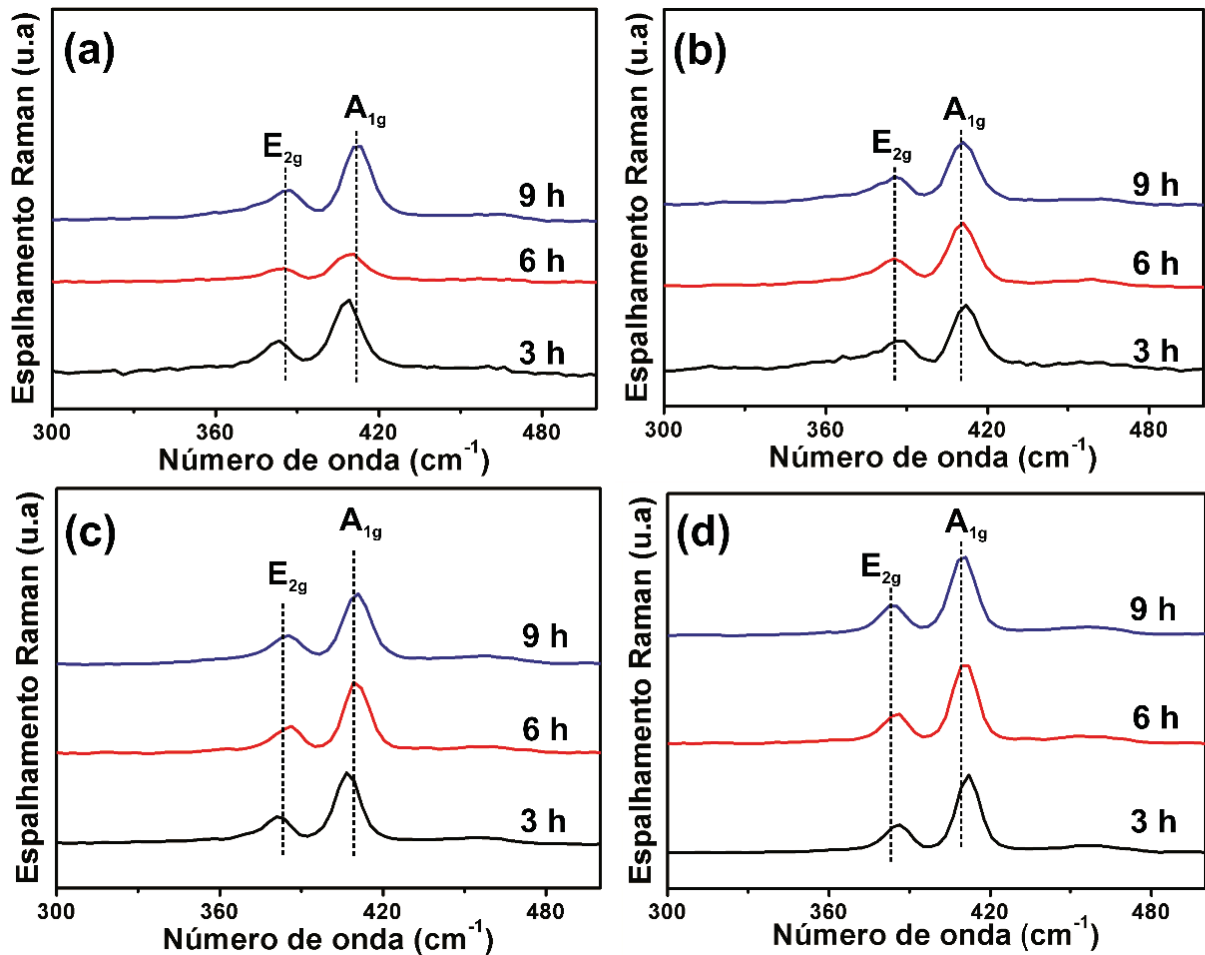
FONTE: O autor.

Através de imagens óticas da amostra MoX370i-3f (FIGURA 30e) é possível observar a homogeneidade do filme. O mapeamento Raman da região destacada em vermelho na FIGURA 30f confirma mais uma vez a separação da mistura entre MoS₂ e MoO₃, pois as bandas do sulfeto são as únicas que predominam na região do mapeamento da amostra, e também em outros pontos onde foram obtidos espectros Raman pontuais (FIGURA 30g).

Um outro dado interessante que emerge da análise dos espectros Raman dos filmes apresentados na FIGURA 30 diz respeito à bidimensionalidade do material, pois na literatura é discutido o efeito da diminuição do número de camadas no MoS₂ nas bandas dos espectros Raman, similar ao que ocorre no grafeno, tornando a espectroscopia Raman uma técnica relevante na caracterização desses materiais. O 2H-MoS₂ bulk possui simetria D_{6h} e quatro modos ativos no Raman, denominados A_{1g}, E_{1g}, E_{2g}¹ e E_{2g}², onde o modo A_{1g} corresponde à vibração dos átomos de enxofre fora do plano e em fase na direção dos átomos de enxofre da camada superior e fora de fase com os átomos de enxofre da camada inferior. Para o modo E_{2g}¹ todos os átomos de enxofre se movem em fase no plano com os átomos de molibdênio, mas em direções opostas e o modo E_{1g} corresponde às funções quadráticas no plano xz e yz, que não aparecem em medidas convencionais, pois a incidência do laser é perpendicular ao plano xy. O modo E_{2g}² corresponde às vibrações em camadas adjacentes umas às outras e também não aparece em medidas convencionais pelo mesmo motivo. Deste modo, apenas duas bandas são comumente detectadas nos espectros Raman de primeira-ordem do MoS₂, que são os modos A_{1g} e E_{2g}¹, em 408 cm⁻¹ e 383 cm⁻¹, respectivamente. A posição destes modos apresenta um pequeno deslocamento ao variar o tempo de sonicação e temperatura do tratamento térmico em algumas das nossas amostras, FIGURA 31a-d. Porém não ocorre o deslocamento simultâneo para o azul do modo A_{1g} e para o vermelho do modo E_{2g}¹, que é descrito na literatura para amostras contendo de uma a poucas camadas de MoS₂ devido ao efeito do empilhamento de camadas no acoplamento elétron-fônon.^[181] Esse pequeno deslocamento em nossas amostras pode estar associado a defeitos na estrutura do material: nessas amostras, duas outras bandas de pequena intensidade são também observadas, as bandas 2LA(M) em 460 cm⁻¹ e LA(M) em 223 cm⁻¹, conhecidas por serem análogas às banda D e 2D no grafeno, que indicam a indução de defeitos na estrutura do material. A presença

dessas bandas sugere um maior número de defeitos na amostra, que pode estar associada à temperatura do tratamento térmico e intermediários na conversão do MoS_3 à MoS_2 , que podem ter coordenação incompleta e deixar vacâncias no material.^[46,143,181] Um estudo mais aprofundado será necessário, envolvendo espectros dos filmes com diferentes lasers de excitação, assim como espectros coletados diretamente nas dispersões, para que se possa compreender corretamente essas questões.

FIGURA 31. ESPECTROS RAMAN AMPLIADOS NA REGIÃO DOS MODOS VIBRACIONAIS A_{1g} E E_{2g}^1 DOS FILMES MoX370i-f (A), MoX450i-f (B), MoX600i-f (C) E MoX800i-f (D) COM DIFERENTES TEMPOS DE DISPERSÃO.

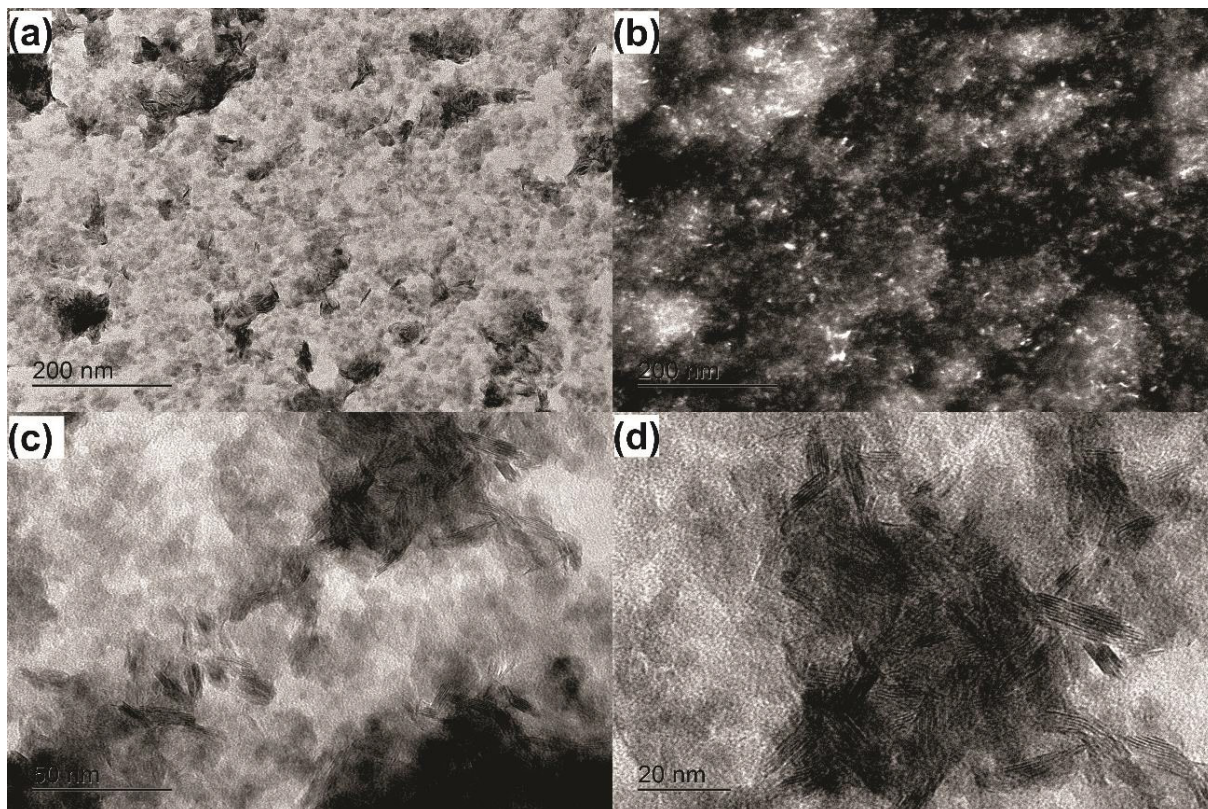


FONTE: O autor.

A FIGURA 32 a-d mostra imagens de MET do filme MoX370i-3f cuja amostra foi retirada da interface líquido-líquido diretamente sobre o porta amostras de MET. Observa-se o recobrimento de toda a superfície do porta amostra (FIGURA

32a) e a policristalinidade do material, devido à regiões de brilho intenso na imagem de campo escuro (FIGURA 32b). Observa-se também o empilhamento de algumas camadas, que pode ser visualizado na FIGURA 32c-d.

FIGURA 32. IMAGENS DE MET DO FILME MoX370i-3f (A) NO MODO CAMPO CLARO, (B) NO MODO CAMPO ESCURO, (C) E (D) EM DIFERENTES REGIÕES DA AMOSTRA, MOSTRANDO O EMPILHAMENTO DE ALGUMAS CAMADAS DE MoS₂.

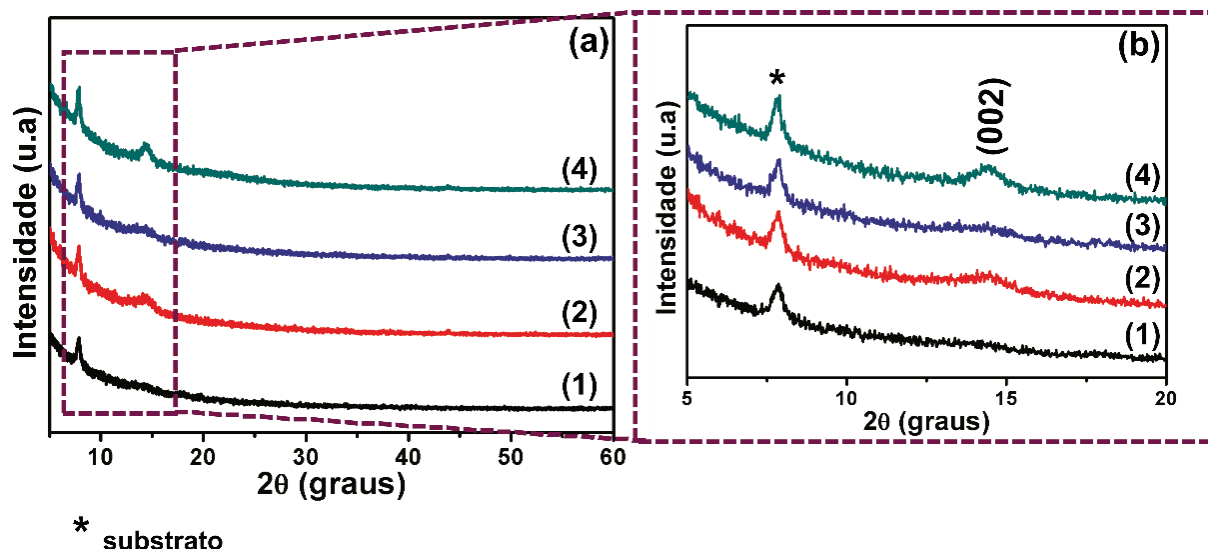


FONTE: O autor.

Os difratogramas de raios X dos filmes finos preparados com as dispersões de 6 h de sonicação podem ser observados na FIGURA 33a-b, possuindo picos alargados em torno de 14 °, característico do plano (002) do MoS₂.^[84] Os demais picos do MoS₂ não aparecem nos difratogramas, que pode estar associado a uma diminuição da cristalinidade do material após o período de sonicação, mas é interessante observar que os sólidos utilizados nas dispersões não apresentaram uma cristalinidade elevada após o tratamento térmico em atmosfera inerte, de modo que este resultado já seria esperado. Entretanto, também não há nenhum pico relacionado ao MoO₃ ou MoO₂ nos difratogramas, corroborando com todos os dados

obtidos até aqui relacionados à separação da mistura inicial obtida no tratamento térmico em atmosfera inerte.

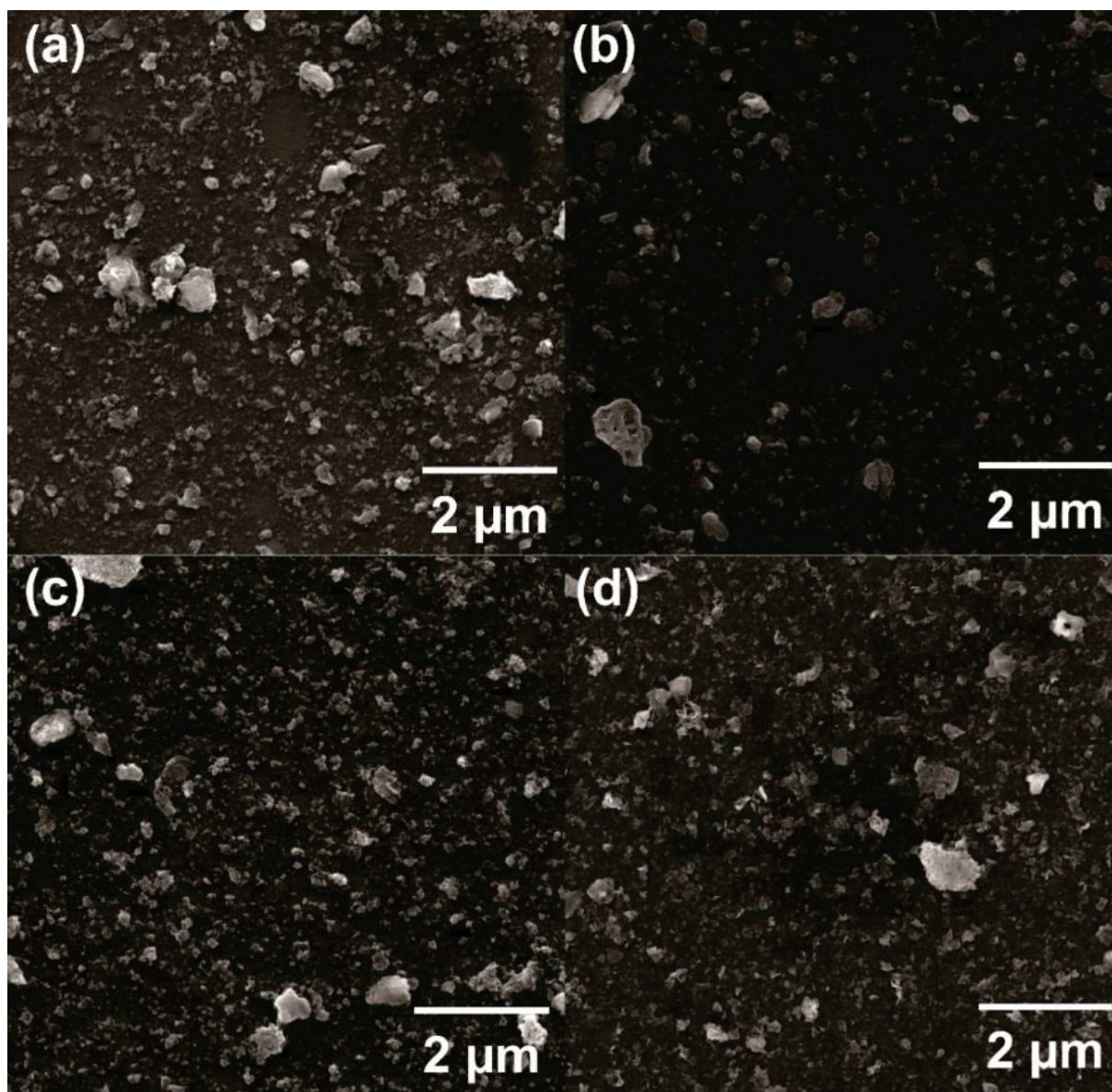
FIGURA 33. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS FILMES COM 6 h DE SONICAÇÃO (A) E SUA AMPLIAÇÃO NA REGIÃO ENTRE 5-20 °, DAS AMOSTRAS (1) MoX370i-6f, (2) MoX450i-6f, (3) MoX600i-6f E (4) MoX800i-6f.



FONTE: O autor.

Imagens de MEV foram obtidas para verificar a morfologia do material, FIGURA 34a-d. É observado a presença de placas espalhadas ao longo do substrato, mostrando o recobrimento dos mesmos, corroborando com as imagens de MET da FIGURA 32. As placas visivelmente possuem diferentes áreas, o que é justificado pelo processo de cavitação acústica do ultrassom, que atua na separação das lamelas mas também causa a quebra dos *flakes*.

FIGURA 34. IMAGENS DE MEV DOS FILMES (A) MoX370i-6f, (B) MoX450i-6f, (C) MoX600i-6f E (D) MoX800i-6f EM SUBSTRATOS DE Si.



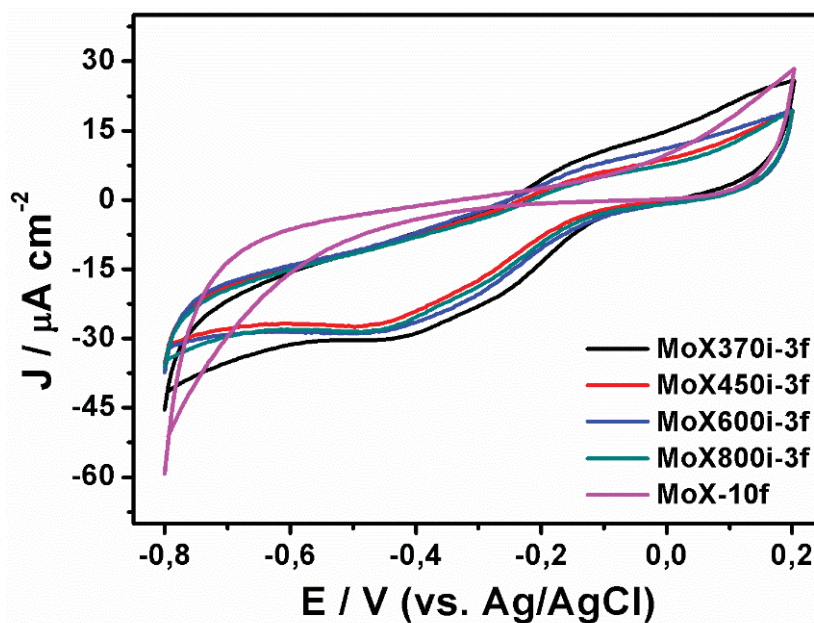
FONTE: O autor.

Com o método interfacial líquido-líquido foi possível obter filmes finos compostos unicamente por MoS₂, partindo-se das dispersões estáveis obtidas em acetonitrila do sólido MoX tratado em diferentes temperaturas em atmosfera inerte. Os filmes são bastante homogêneos e transparentes, com três a oito camadas de MoS₂.

4.6 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E AVALIAÇÃO DOS FILMES FRENTE À REAÇÕES DE EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO

A caracterização eletroquímica do material é fundamental para entender suas propriedades para futuras aplicações em dispositivos de armazenamento e geração de energia. Na literatura é reportada a aplicação do MoS_2 como ânodo ou cátodo de bateria,^[50,190] em supercapacitores^[191–193] e como catalisador para geração de hidrogênio,^[194] dependendo das condições experimentais utilizadas. A voltametria cíclica dos filmes formados a partir do tratamento térmico em atmosfera inerte foi realizada em eletrólito de suporte de Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e os voltamogramas obtidos para as diferentes amostras podem ser observados na FIGURA 35.

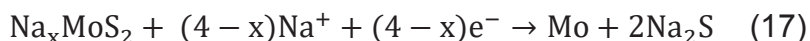
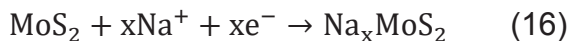
FIGURA 35. VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DOS FILMES $\text{MoX}_{i370}\text{i-3f}$, $\text{MoX}_{450}\text{i-3f}$, $\text{MoX}_{600}\text{i-3f}$, $\text{MoX}_{800}\text{i-3f}$ E MoX-10f EM Na_2SO_4 $1,0 \text{ MOL L}^{-1}$ COM VELOCIDADE DE VARREDURA DE 50 mV s^{-1} .



FONTE: O autor.

No voltamograma da FIGURA 35 é verificado a presença de pequenos picos anódicos e de picos catódicos mais proeminentes nas amostras $\text{MoX}_{370}\text{i-3f}$, $\text{MoX}_{450}\text{i-3f}$, $\text{MoX}_{600}\text{i-3f}$ e $\text{MoX}_{800}\text{i-3f}$, que estão associados à intercalação de íons Na^+ entre as lamelas de MoS_2 , que possuem mais sítios ativos para reações de transferência de carga, que depois sofrem a desintercalação^[195,196] (EQUAÇÃO 16 e

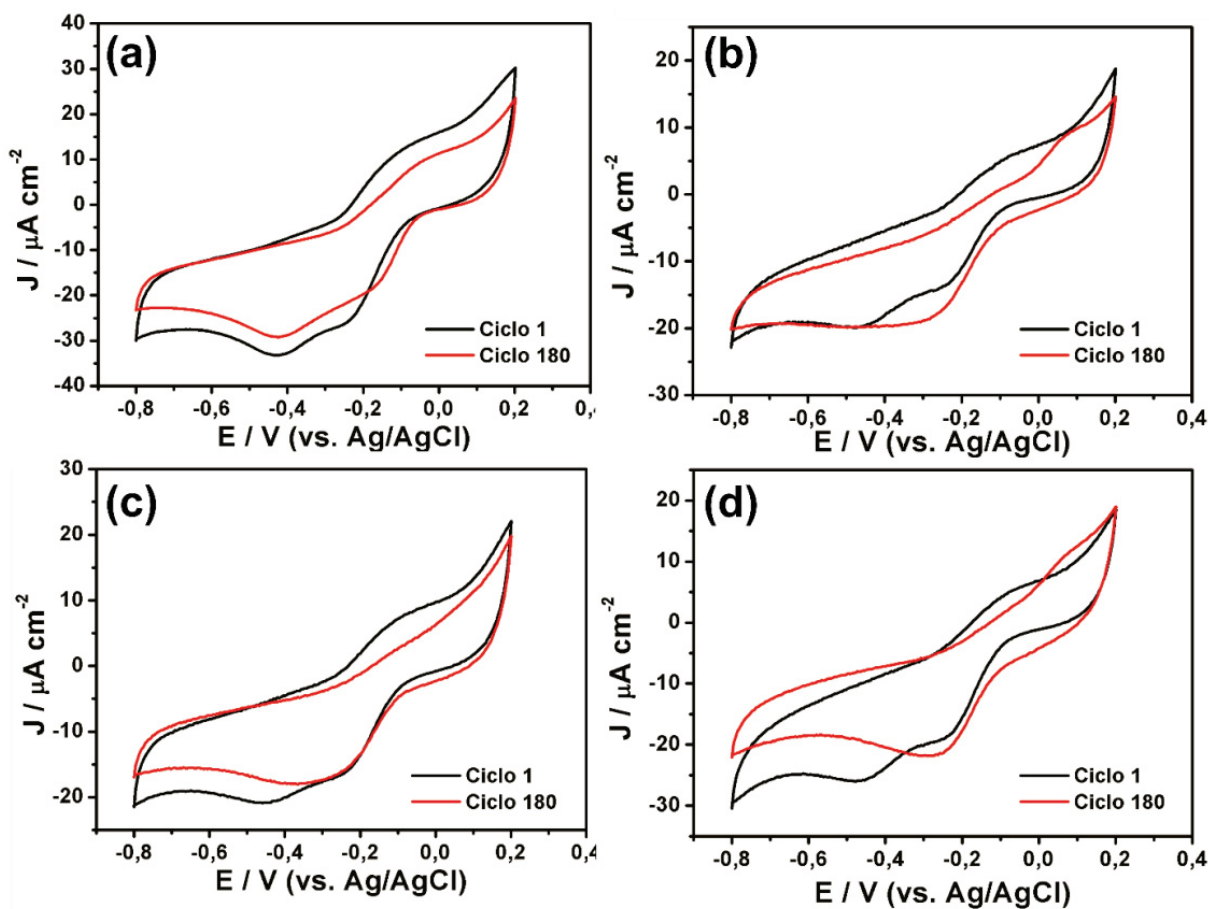
17), ocorrendo também o processo redox de centros de Mo, que possuem uma ampla faixa de estados de oxidação possíveis, indo de +2 à +6.^[53,197,198]



A amostra MoX-10f não apresentou nenhum processo redox no voltamograma em Na₂SO₄, apenas o processo de evolução de hidrogênio e oxigênio, diferindo dos filmes de MoS₂ neste eletrólito de suporte, o que indica um maior potencial dessa amostra como catalisador em reações de evolução de hidrogênio. Na literatura é reportado o uso de amostras de MoS_x para REH chegando a sobrepotenciais de 160 mV com 10 mA cm⁻²,^[199] um ótimo resultado aliado à facilidade para a obtenção do material.

Para avaliar a estabilidade dos filmes em Na₂SO₄ como eletrólito de suporte foi realizado um pré-tratamento com 15 ciclos voltamétricos nas amostras MoX370i-3f, MoX450i-3f, MoX600i-3f e MoX800i-3f, seguido da realização de 180 ciclos para avaliação da estabilidade. É observado um deslocamento dos picos catódicos e anódicos ao longo dos ciclos voltamétricos das amostras, que fica evidente ao comparar o ciclo 1 e 180 na FIGURA 36 a-d. Esse deslocamento pode estar relacionado a uma permeação dos íons Na⁺ na estrutura do MoS₂ ao longo dos processos de intercalação e desintercalação, ficando mais estável ao longo dos ciclos, sugerindo que é necessário um maior número de ciclos para o pré-tratamento da amostra visando uma possível aplicação.

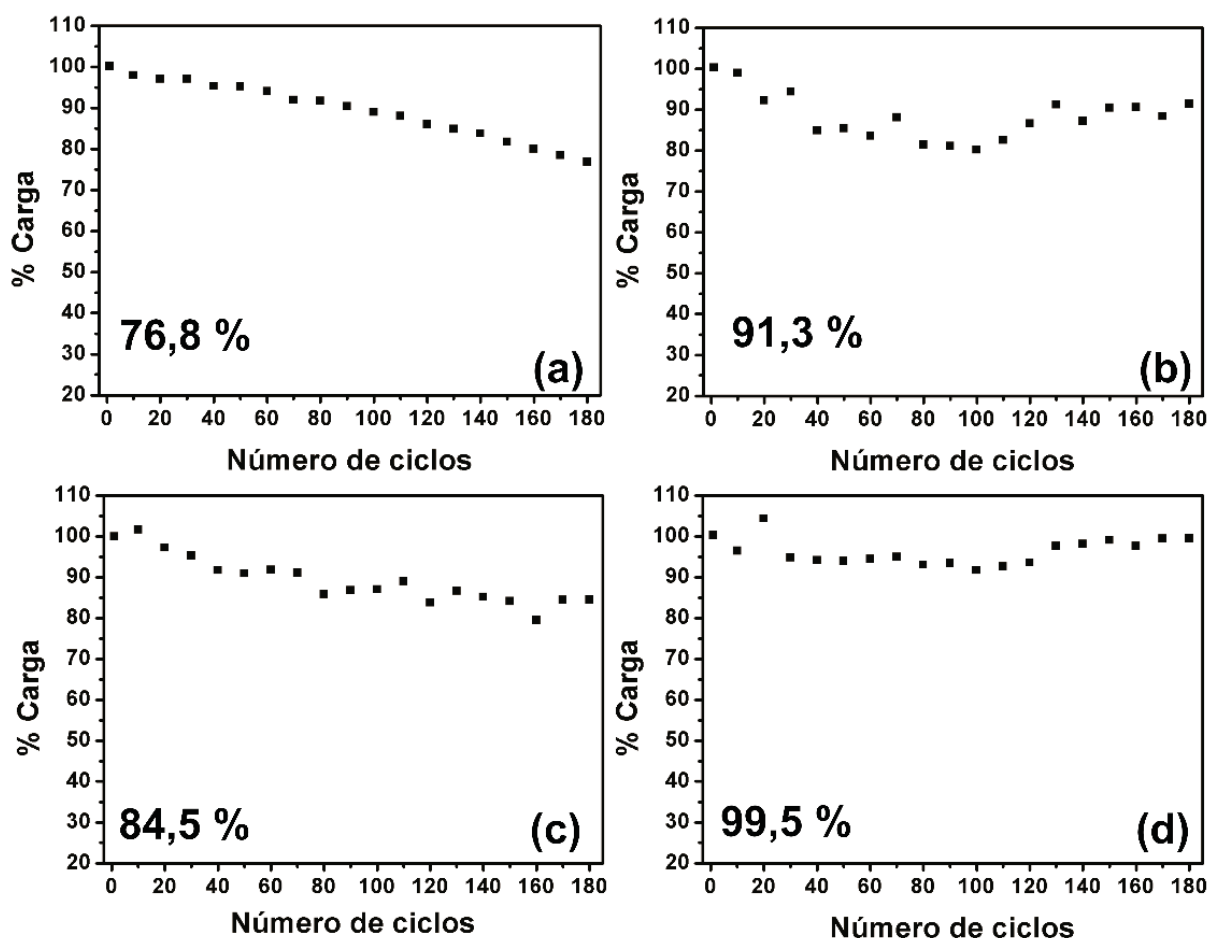
FIGURA 36. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DAS AMOSTRAS (A) MoX370i-3f, (B) MoX450i-3f, (C) MoX600i-3f E (D) MoX800i-3f APÓS 1 E 180 CICLOS VOLTAMÉTRICOS. VELOCIDADE DE VARREDURA DE 50 mV s⁻¹



FONTE: O autor.

Os filmes obtidos neste trabalho apresentaram boa estabilidade ao longo dos ciclos, como pode ser observado na FIGURA 37a-d, pois apesar de ter ocorrido o deslocamento de alguns picos, não houve uma diminuição significativa na carga ao término do estudo de estabilidade, com valores de 76,8 % de carga inicial para a amostra MoX370i-3f, 91,3 % para a amostra MoX450i-3f, 84,5 % para a amostra MoX600i-3f e 99,5 % para a amostra MoX800i-3f, todos bastante elevados, com destaque para a estabilidade da amostra MoX800i-3f, que manteve quase 100 % do valor de carga inicial.

FIGURA 37. PORCENTAGEM DE CARGA DOS VOLTAMOGRAMAS APÓS 180 CICLOS VOLTAMÉTICOS EM Na_2SO_4 1,0 MOL L^{-1} PARA AS AMOSTRAS (A) MoX370i-3f, (B) MoX450i-3f, (C) MoX600i-3f E (D) MoX800i-3f.

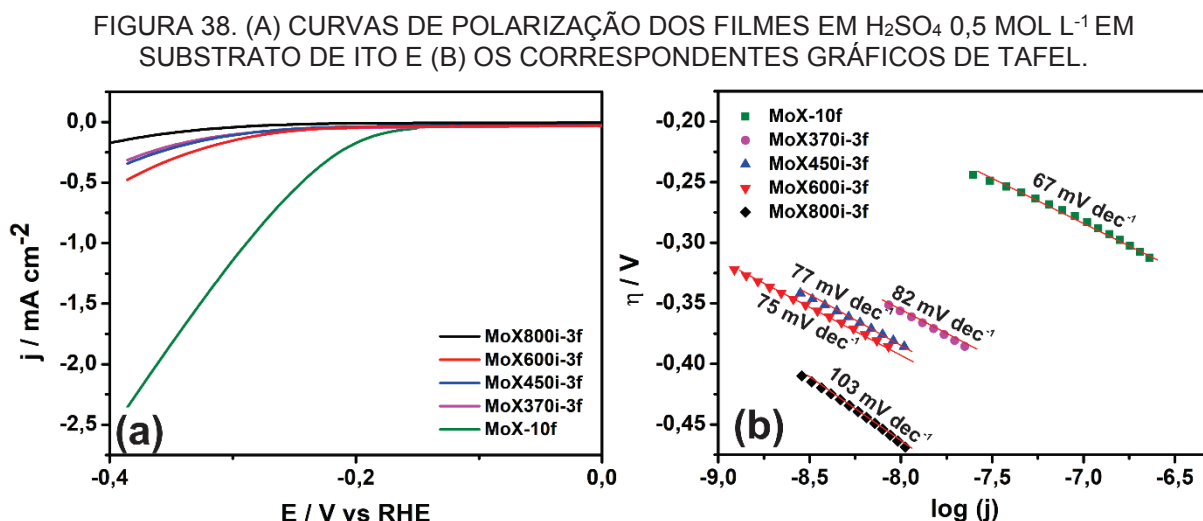


FONTE: O autor.

Dryfe e colaboradores reportaram um supercapacitor do tipo *coin cell* de um nanocompósito entre MoS_2 /grafeno em que foi necessário a realização de uma ativação do eletrodo com 3000 ciclos de carga e descarga, obtendo-se um aumento de 800% da performance do supercapacitor.^[200] É interessante notar que as amostras apresentaram variação quase linear no valor de carga ao longo dos ciclos, exceto para a amostra MoX370i-3f, indicando que após um determinado número de ciclos ocorre uma melhor acomodação dos íons na estrutura do MoS_2 , estabilizando os processos de intercalação e desintercalação.

Com o intuito de verificar o potencial dos filmes formados neste trabalho para a geração de hidrogênio, foram obtidas curvas de polarização em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , com velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} para os filmes de MoS_2 obtidos no tratamento térmico em atmosfera inerte e da amostra MoX-10f. As curvas de

polarização obtidas em meio ácido podem ser observadas na FIGURA 38a e todos os filmes apresentaram boas respostas para evolução de hidrogênio em meio ácido, com destaque para a amostra MoX-10f. Os valores de sobrepotencial de todas as amostras foram medidos em $j = 0,2 \text{ mA cm}^{-2}$. O sobrepotencial da amostra MoX-10f para REH ($\eta = 200 \text{ mV}$) é bastante superior aos obtidos para as demais amostras deste trabalho, entretanto todos os valores obtidos são bastante satisfatórios e podem ser visualizados na TABELA 2. A comparação com os valores reportados na literatura é limitada pela densidade de corrente utilizada na determinação do sobrepotencial, sendo comumente utilizado o valor de 10 mA cm^{-2} , que é superior ao utilizado neste trabalho.



FONTE: O autor.

O desempenho superior da amostra MoX-10f para REH comparado aos filmes das amostras tratadas em atmosfera inerte pode estar relacionado com a morfologia rugosa do material amorfo que foi apresentada anteriormente (FIGURA 16), o que confere uma área superficial maior, além do fato de se tratar de uma mistura entre três diferentes componentes. Ademais, as espécies de sulfeto de molibdênio amorfos possuem mais espécies com coordenação incompleta nas bordas, que são conhecidas por serem sítios mais ativos para HER,^[194] o que justifica o melhor comportamento do filme amorfo perante os filmes tratados termicamente em atmosfera inerte.

Os valores de coeficiente angulares obtidos nos gráficos de Tafel são bastante úteis para a determinação da atividade do material e mecanismo da reação. Menores valores de coeficientes angulares indicam uma cinética mais rápida e são mais desejáveis para a HER.^[129] A amostra MoX-10f apresentou o menor valor de coeficiente angular (67 mV dec^{-1}) dentre as amostras testadas. O valor ideal seria 30 mV dec^{-1} , que é encontrado para a Pt, atualmente o catalisador com melhor desempenho para REH.^[131] Os valores do coeficiente angular para outros materiais com MoS₂ reportados na literatura encontram-se na faixa de 40 mV dec^{-1} à 50 mV dec^{-1} ,^[129] valores menores e que sugerem um mecanismo Volmer-Heyrovsky.^[201] Para o MoS₂ *pristine* é reportado o valor de 91 mV dec^{-1} ,^[201] que está de acordo com os valores observados para os filmes das amostras tratadas em atmosfera inerte.

Quanto ao mecanismo, é esperado que ocorra de acordo com o mecanismo Volmer-Heyrovsky,^[114,131] porém devido aos diferentes valores obtidos para o coeficiente angular de Tafel, o mecanismo pelo qual a reação ocorre ainda é inconclusivo.

Apesar dos bons resultados iniciais obtidos para REH, foi verificado que ocorre a lixiviação do filme ao longo dos primeiros ciclos devido ao meio ácido e potencial aplicado, o que limita a aplicação real devido à baixa densidade de corrente obtida, sendo necessário esforços para conferir estabilidade nesse meio sem prejudicar o desempenho do material.

TABELA 2. VALORES DE ATIVIDADE, TIPOS DE ELETRODO, ELETRÓLITOS, SOBREPOTENCIAL E COEFICIENTE ANGULAR OBTIDO NO GRÁFICO DE TAFEL PARA OS FILMES OBTIDOS NESTE TRABALHO E REPORTADOS NA LITERATURA PARA REH.

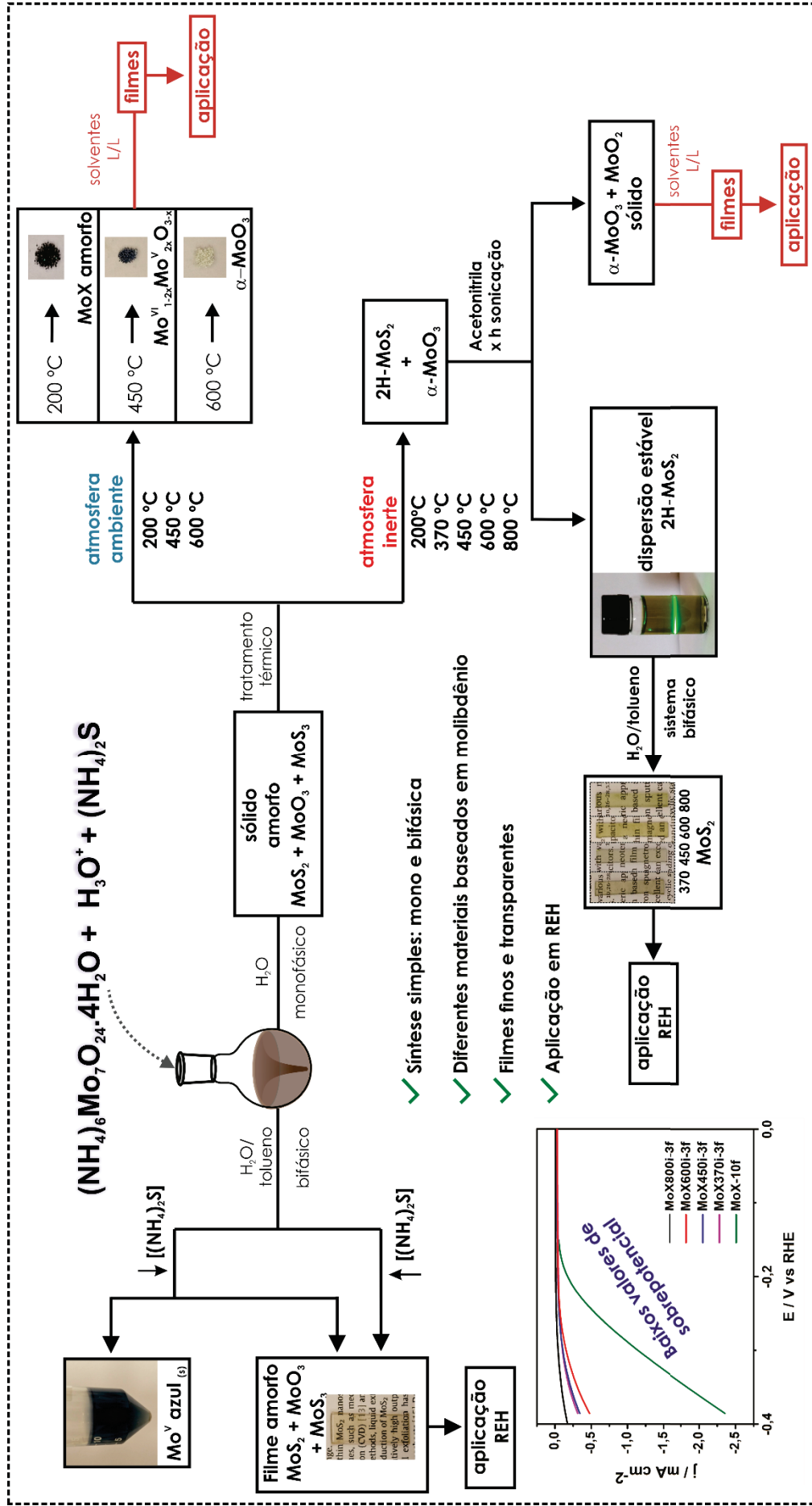
Amostra	Eletrólito	Eletrodo	$\eta-j / \text{mV}$	Tafel slope / mV dec^{-1}
MoX-10f	$0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$	ITO	200-0,2	67
MoX370i-3f	$0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$	ITO	350-0,2	82
MoX450i-3f	$0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$	ITO	340-0,2	77
MoX600i-3f	$0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$	ITO	320-0,2	75
MoX800i-3f	$0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$	ITO	410-0,2	103
MoS₂@rGO [115]	$0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$	Carbono vítreo	150-10	57
MoS₂C/CC [202]	$0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$	Carbono <i>cloth</i>	205-200	39
MoS₃-CV [116]	$1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$	Carbono vítreo	200-15	40

FONTE: o autor.

Com os dados apresentados demonstrou-se o potencial dos filmes finos de sulfeto e óxido de molibdênio amorfo (MoX-10f) e de dissulfeto de molibdênio (MoX30i-3f, MoX450i-3f, MoX600i-3f e MoX800i-3f) como catalisadores em reações de evolução de hidrogênio, cujos melhores resultados foram constatados para a amostra amorfa, que provavelmente se deve ao número de vacâncias de sulfeto, oxigênio e molibdênio nas bordas do material, aliado à morfologia rugosa, que confere uma maior área superficial. Ademais, as amostras de dissulfeto de molibdênio também apresentaram bons resultados, que estão atrelados à um material mais defeituoso, visto que a metodologia empregada na síntese dos materiais não confere elevada organização estrutural. A estabilidade e desempenho podem ser melhoradas futuramente, com a formação de compósitos e otimização de parâmetros como potencial e eletrodo utilizados.

Um resumo dos resultados apresentados para a síntese do MoX e suas variações constam na FIGURA 39.

FIGURA 39. RESUMO DOS RESULTADOS APRESENTADOS NA SÍNTESE DE MATERIAIS BASEADOS EM ÓXIDOS E SULFETOS DE MOLIBDÊNIO.



FONTE: O autor.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Uma síntese simples foi o começo de uma rota para desenvolver três materiais baseados em molibdênio: sulfeto e óxido de molibdênio amorfo (MoX), dissulfeto de molibdênio (MoS₂) e trióxido de molibdênio (α -MoO₃).

Diferentes parâmetros de síntese foram avaliados, como temperatura, concentração, tempo e atmosfera e em todos os casos a síntese mostrou ser bastante reprodutível, dando origem à uma mistura amorfa entre MoO₃, MoS₃ e MoS₂ (MoX). A morfologia da mistura é sensível à presença de fluxo de gás, que atua como ponto de nucleação e interfere no crescimento da partícula. A mistura também pode ser obtida na forma de filmes finos e transparentes, para isso basta realizá-la na presença de um sistema bifásico água/tolueno. Baixas concentrações de sulfeto de amônio dão origem tanto a espécies de Mo(V) na fase aquosa conhecidas como “molibdênio azul”, quanto ao filme fino da mistura na interface.

Ao tratar termicamente em atmosfera ambiente a amostra MoX, foi obtido exclusivamente α -MoO₃, cuja temperatura de tratamento influencia na morfologia e propriedades estruturais do óxido. Caracterizações espectroscópicas e estruturais revelam que a amostra tratada à 450 °C possui vacâncias de oxigênio na estrutura cristalina, que reduzem alguns centros metálicos à Mo (V), que possui transições eletrônicas na região do visível e conferem uma coloração azul para a amostra, em contrapartida da amostra tratada à 600 °C, que possui coloração branca. Imagens de MEV evidenciam a morfologia de placas lamelares com tamanho maior e bordas mais definidas para a amostra tratada à 600 °C comparativamente à amostra tratada à 450 °C, indicando a influência da temperatura na composição e morfologia do óxido.

Ao realizar o tratamento térmico da amostra MoX em atmosfera inerte foi obtida uma mistura entre MoS₂, MoO₃ e MoO₂, com morfologia variável de acordo com a temperatura do tratamento térmico. As diferentes interações dos componentes da mistura com a acetonitrila acarretaram na separação da mesma, com o MoS₂ homogeneamente disperso e o MoO₃ aglomerado em um sólido, possibilitando a separação da mistura por centrifugação. O MoS₂ disperso é negativamente carregado, levando a uma estabilização eletrostática das dispersões,

que deram origem a filmes finos, homogêneos e transparentes de MoS_2 através do método interfacial líquido-líquido. Imagens de MET das dispersões e filmes evidenciaram o número de camadas do MoS_2 , que varia de três a oito camadas. Ou seja, foi possível obter filmes finos de MoS_2 esfoliado através de uma rota simples e sistemática de síntese, tratamento, dispersão/esfoliação e separação da mistura inicial, que até o nosso conhecimento, não havia sido reportada anteriormente na literatura.

A caracterização eletroquímica dos filmes realizada em Na_2SO_4 evidenciaram a presença de processos redox associados à intercalação de íons Na^+ entre as lamelas de MoS_2 e elevada estabilidade ao longo de 180 ciclos. É necessário a otimização dos parâmetros eletroquímicos e/ou formação de compósitos para posterior aplicação em dispositivos de armazenamento de energia. Em H_2SO_4 foi observada a evolução de hidrogênio. Apesar das amostras apresentarem bons valores de sobrepotencial, ocorre a lixiviação do material da superfície do eletrodo devido ao meio ácido e potencial aplicado, o que limita a sua aplicação, tornando necessário a otimização das condições experimentais para testes futuros.

Com isso, pode-se concluir que os objetivos iniciais propostos para essa dissertação de mestrado foram atingidos de forma exitosa, realizando a síntese de diferentes materiais bidimensionais baseados em molibdênio e seu processamento na forma de filmes finos, utilizando metodologias experimentais simples se comparados com os reportados na literatura. A correlação das metodologias empregadas com as caracterizações e propriedades dos materiais foi realizada, o que possibilitou uma melhor compreensão para futuras aplicações das amostras MoX , MoS_2 e MoO_3 preparadas neste trabalho, especialmente voltadas para a geração e armazenamento de energia.

5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados apresentados neste trabalho foram o início da formação de filmes finos de materiais bidimensionais (que não o grafeno) utilizando o método interfacial líquido-líquido desenvolvido no nosso grupo de pesquisa, podendo ser ampliada para a esfoliação e formação de filmes finos do $\alpha\text{-MoO}_3$, com sistemas

bifásicos diferentes dos que foram utilizados para a formação de filmes finos neste trabalho, e posteriormente aplicá-los em dispositivos de armazenamento de energia.

O óxido separado durante o processo de dispersão e esfoliação do MoS_2 também pode ser utilizado para a formação de filmes finos através do método interfacial líquido-líquido e aplicado, especialmente como ânodos de baterias, que é recorrente aos óxidos de molibdênio.

A formação de nanocompósitos entre polímeros condutores, MoS_2 e $\alpha\text{-MoO}_3$ também é interessante e pode ser realizada a polimerização interfacial, que confere um contato mais íntimo das espécies e acarreta propriedades interessantes aos materiais.

A aplicação dos filmes finos em REH apresentou boas respostas, que podem ainda ser otimizadas, como testar diferentes eletrólitos e eletrodos e realizar a formação de compósitos.

REFERÊNCIAS

- [1] Geim, A.K.; Novoselov, K.S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, p. 183, 2007.
- [2] Park, S.; Ruoff, R.S. Chemical methods for the production of graphenes. **Nat Nano**, v. 4, n. 4, p. 217–224, 2009.
- [3] Butler, S.Z.; Hollen, S.M.; et al. Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene. **ACS Nano**, v. 7, n. 4, p. 2898–2926, 2013.
- [4] Geick, R.; Perry, C.H.; et al. Normal Modes in Hexagonal Boron Nitride. **Physical Review**, v. 146, n. 2, p. 543–547, 1966.
- [5] Song, L.; Ci, L.; et al. Large Scale Growth and Characterization of Atomic Hexagonal Boron Nitride Layers. **Nano Letters**, v. 10, n. 8, p. 3209–3215, 2010.
- [6] Solozhenko, V.L.; Lazarenko, A.G.; et al. Bandgap energy of graphite-like hexagonal boron nitride. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 62, n. 7, p. 1331–1334, 2001.
- [7] Giovannetti, G.; Khomyakov, P.A.; et al. Substrate-induced band gap in graphene on hexagonal boron nitride: Ab initio density functional calculations. **Physical Review B**, v. 76, n. 7, p. 73103, 2007.
- [8] Taylor, C.A.; Brown, S.W.; et al. Observation of near-band-gap luminescence from boron nitride films. **Applied Physics Letters**, v. 65, n. 10, p. 1251–1253, 1994.
- [9] Kim, K.K.; Hsu, A.; et al. Synthesis and Characterization of Hexagonal Boron Nitride Film as a Dielectric Layer for Graphene Devices. **ACS Nano**, v. 6, n. 10, p. 8583–8590, 2012.
- [10] Chen, X.; Wu, Y.; et al. High-quality sandwiched black phosphorus heterostructure and its quantum oscillations. **Nature Communications**, v. 6, p. 7315, 2015.
- [11] Shanmugam, M.; Jacobs-Gedrim, R.; et al. 2D layered insulator hexagonal boron nitride enabled surface passivation in dye sensitized solar cells. **Nanoscale**, v. 5, n. 22, p. 11275–11282, 2013.

- [12] Zhang, H. Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials. **ACS Nano**, v. 9, n. 10, p. 9451–9469, 2015.
- [13] Brown, A.; Rundqvist, S. Refinement of the crystal structure of black phosphorus. **Acta Crystallographica**, v. 19, n. 4, p. 684–685, 1965.
- [14] Li, L.; Yu, Y.; et al. Black phosphorus field-effect transistors. **Nature Nanotechnology**, v. 9, p. 372, 2014.
- [15] Jiang, J.-W.; Park, H.S. Mechanical properties of single-layer black phosphorus. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 47, n. 38, p. 385304, 2014.
- [16] Kistanov, A.A.; Cai, Y.; et al. The role of H₂O and O₂ molecules and phosphorus vacancies in the structure instability of phosphorene. **2D Materials**, v. 4, n. 1, p. 15010, 2016.
- [17] Ryder, C.R.; Wood, J.D.; et al. Covalent functionalization and passivation of exfoliated black phosphorus via aryl diazonium chemistry. **Nature Chemistry**, v. 8, p. 597, 2016.
- [18] Zhao, Y.; Wang, H.; et al. Surface Coordination of Black Phosphorus for Robust Air and Water Stability. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, n. 16, p. 5003–5007, 2016.
- [19] Zhang, J.; Ding, W.; et al. Preparation of black phosphorus-PEDOT:PSS hybrid semiconductor composites with good film-forming properties and environmental stability in water containing oxygen. **RSC Advances**, v. 6, n. 80, p. 76174–76182, 2016.
- [20] Chhowalla, M.; Shin, H.S.; et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. **Nature Chemistry**, v. 5, p. 263, 2013.
- [21] Bertolazzi, S.; Brivio, J.; et al. Stretching and Breaking of Ultrathin MoS₂. **ACS Nano**, v. 5, n. 12, p. 9703–9709, 2011.
- [22] Meyer, J.C.; Geim, A.K.; et al. The structure of suspended graphene sheets. **Nature**, v. 446, p. 60, 2007.
- [23] Wilson, J.A.; Yoffe, A.D. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. **Advances in Physics**, v. 18, n. 73, p. 193–335, 1969.

[24] Kalantar-zadeh, K.; Ou, J.Z.; et al. Two dimensional and layered transition metal oxides. **Applied Materials Today**, v. 5, p. 73–89, 2016.

[25] Winer, W.O. Molybdenum disulfide as a lubricant: A review of the fundamental knowledge. **Wear**, v. 10, n. 6, p. 422–452, 1967.

Wypych, F. (2014). Dissulfeto de molibdênio, um material multifuncional e surpreendente: doze anos depois . *Química Nova* , 37, 1220–1226.

[27] Kroto, H.W.; Heath, J.R.; et al. C₆₀: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, n. 6042, p. 162–163, 1985.

[28] Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991.

[29] Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666 LP – 669, 2004.

[30] Feldman, Y.; Wasserman, E.; et al. High-Rate, Gas-Phase Growth of MoS₂ Nested Inorganic Fullerenes and Nanotubes. **Science**, v. 267, n. 5195, p. 222 LP – 225, 1995.

[31] Zak, A.; Feldman, Y.; et al. Growth Mechanism of MoS₂ Fullerene-like Nanoparticles by Gas-Phase Synthesis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 45, p. 11108–11116, 2000.

[32] Li, X.L.; Li, Y.D. Formation of MoS₂ Inorganic Fullerenes (IFs) by the Reaction of MoO₃ Nanobelts and S. **Chemistry – A European Journal**, v. 9, n. 12, p. 2726–2731, 2003.

[33] Chhowalla, M.; Amaratunga, G.A.J. Thin films of fullerene-like MoS₂ nanoparticles with ultra-low friction and wear. **Nature**, v. 407, n. 6801, p. 164–167, 2000.

[34] M., N.; A., G.; et al. Simple Synthesis of MoS₂ and WS₂ Nanotubes. **Advanced Materials**, v. 13, n. 4, p. 283–286, 2001.

[35] Chen, J.; Kuriyama, N.; et al. Electrochemical Hydrogen Storage in MoS₂ Nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 47, p. 11813–11814, 2001.

[36] Hsu, W.K.; Chang, B.H.; et al. An Alternative Route to Molybdenum Disulfide

Nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 41, p. 10155–10158, 2000.

[37] H. S. S., R.M.; A., G.; et al. MoS₂ and WS₂ Analogues of Graphene. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 24, p. 4059–4062, 2010.

[38] Shen, J.; He, Y.; et al. Liquid Phase Exfoliation of Two-Dimensional Materials by Directly Probing and Matching Surface Tension Components. **Nano Letters**, v. 15, n. 8, p. 5449–5454, 2015.

[39] Splendiani, A.; Sun, L.; et al. Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂. **Nano Letters**, v. 10, n. 4, p. 1271–1275, 2010.

[40] Eda, G.; Yamaguchi, H.; et al. Photoluminescence from Chemically Exfoliated MoS₂. **Nano Letters**, v. 11, n. 12, p. 5111–5116, 2011.

[41] Radisavljevic, B.; Radenovic, A.; et al. Single-layer MoS₂ transistors. v. 6, p. 147, 2011.

[42] Bao, W.; Cai, X.; et al. High mobility ambipolar MoS₂ field-effect transistors: Substrate and dielectric effects. **Applied Physics Letters**, v. 102, n. 4, p. 42104, 2013.

[43] Huo, N.; Yang, Y.; et al. High carrier mobility in monolayer CVD-grown MoS₂ through phonon suppression. **Nanoscale**, v. 10, n. 31, p. 15071–15077, 2018.

[44] Johari, P.; Shenoy, V.B. Tuning the Electronic Properties of Semiconducting Transition Metal Dichalcogenides by Applying Mechanical Strains. **ACS Nano**, v. 6, n. 6, p. 5449–5456, 2012.

[45] Sekine, T.; Izumi, M.; et al. Raman Scattering and Infrared Reflectance in 2H-MoSe₂. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 49, n. 3, p. 1069–1077, 1980.

[46] Pimenta, M.A.; Corro, E. del; et al. Comparative Study of Raman Spectroscopy in Graphene and MoS₂-type Transition Metal Dichalcogenides. **Accounts of Chemical Research**, v. 48, n. 1, p. 41–47, 2015.

[47] Appel, A.M.; DuBois, D.L.; et al. Molybdenum–Sulfur Dimers as Electrocatalysts for the Production of Hydrogen at Low Overpotentials. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 36, p. 12717–12726, 2005.

[48] Shi, J.; Ma, D.; et al. Controllable Growth and Transfer of Monolayer MoS₂ on

Au Foils and Its Potential Application in Hydrogen Evolution Reaction. **ACS Nano**, v. 8, n. 10, p. 10196–10204, 2014.

[49] Whittingham, M.S.; Chianelli, R.R.; et al. Amorphous Cathodes for Lithium Batteries. In: DW Murphy, J Broadhead, et al. (Ed.); **Materials for Advanced Batteries**. Boston, MA: Springer US, 1980, p. 291–299.

[50] Samaras, I.; Saikh, S.I.; et al. Lithium insertion in layered materials as battery cathodes. **Materials Science and Engineering: B**, v. 3, n. 1–2, p. 209–214, 1989.

[51] Jacobson, A.J.; Chianelli, R.R.; et al. Amorphous Molybdenum Disulfide Cathodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 126, n. 12, p. 2277–2278, 1979.

[52] Chang, K.; Chen, W. In situ synthesis of MoS₂/graphene nanosheet composites with extraordinarily high electrochemical performance for lithium ion batteries. **Chemical Communications**, v. 47, n. 14, p. 4252–4254, 2011.

[53] Ramadoss, A.; Kim, T.; et al. Enhanced activity of a hydrothermally synthesized mesoporous MoS₂ nanostructure for high performance supercapacitor applications. **New Journal of Chemistry**, v. 38, n. 6, p. 2379–2385, 2014.

[54] Karade, S.S.; Dubal, D.P.; et al. MoS₂ ultrathin nanoflakes for high performance supercapacitors: room temperature chemical bath deposition (CBD). **RSC Advances**, v. 6, n. 45, p. 39159–39165, 2016.

[55] Shu, H.; Li, F.; et al. The capacity fading mechanism and improvement of cycling stability in MoS₂-based anode materials for lithium-ion batteries. **Nanoscale**, v. 8, n. 5, p. 2918–2926, 2016.

[56] Shanmugam, M.; Bansal, T.; et al. Molybdenum disulphide/titanium dioxide nanocomposite-poly 3-hexylthiophene bulk heterojunction solar cell. **Applied Physics Letters**, v. 100, n. 15, p. 153901, 2012.

[57] Ho, W.; Yu, J.C.; et al. Preparation and Photocatalytic Behavior of MoS₂ and WS₂ Nanocluster Sensitized TiO₂. **Langmuir**, v. 20, n. 14, p. 5865–5869, 2004.

[58] Liu, J.; Zeng, Z.; et al. Preparation of MoS₂-Polyvinylpyrrolidone Nanocomposites for Flexible Nonvolatile Rewritable Memory Devices with Reduced Graphene Oxide Electrodes. **Small**, v. 8, n. 22, p. 3517–3522, 2012.

(1931). The crystal structure of Molybdenum Trioxide, MoO_3 . *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 80, 504.

[60] Divigalpitiya, W.M.; Frindt, R.; et al. Oriented films of molybdenum trioxide. **Thin Solid Films**, v. 188, n. 1, p. 173–179, 1990.

[61] Scanlon, D.O.; Watson, G.W.; et al. Theoretical and Experimental Study of the Electronic Structures of MoO_3 and MoO_2 . **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 10, p. 4636–4645, 2010.

[62] Balendhran, S.; Deng, J.; et al. Enhanced Charge Carrier Mobility in Two-Dimensional High Dielectric Molybdenum Oxide. **Advanced Materials**, v. 25, n. 1, p. 109–114, 2013.

[63] Sha, X.; Chen, L.; et al. Hydrogen Absorption and Diffusion in Bulk $\alpha\text{-MoO}_3$. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 26, p. 11399–11407, 2009.

[64] Ou, J.Z.; Campbell, J.L.; et al. In Situ Raman Spectroscopy of H_2 Gas Interaction with Layered MoO_3 . **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 21, p. 10757–10763, 2011.

[65] Yao, D.D.; Rani, R.A.; et al. Enhanced Coloration Efficiency for Electrochromic Devices based on Anodized Nb_2O_5 /Electrodeposited MoO_3 Binary Systems. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 20, p. 10867–10873, 2014.

[66] Dong, W.; Lv, Y.; et al. Bifunctional $\text{MoO}_3\text{-WO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3\text{-WO}_3$ Films for Efficient ITO-Free Electrochromic Devices. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 49, p. 33842–33847, 2016.

[67] Quevedo-Lopez, M.A.; Reidy, R.F.; et al. Enhancement of the photochromic and thermochromic properties of molybdenum oxide thin films by a cadmium sulfide underlayer. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 11, n. 2, p. 151–155, 2000.

[68] Yao, J.N.; Hashimoto, K.; et al. Photochromism induced in an electrolytically pretreated MoO_3 thin film by visible light. **Nature**, v. 355, n. 6361, p. 624–626, 1992.

[69] Tokito, S.; Noda, K.; et al. Metal oxides as a hole-injecting layer for an organic electroluminescent device. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 29, n. 11, p. 2750–2753, 1996.

- [70] Meyer, J.; Hamwi, S.; et al. Transition Metal Oxides for Organic Electronics: Energetics, Device Physics and Applications. **Advanced Materials**, v. 24, n. 40, p. 5408–5427, 2012.
- [71] Schmidt, H.; Flügge, H.; et al. Efficient semitransparent inverted organic solar cells with indium tin oxide top electrode. **Applied Physics Letters**, v. 94, n. 24, p. 243302, 2009.
- [72] Meduri, P.; Clark, E.; et al. MoO_{3-x} Nanowire Arrays As Stable and High-Capacity Anodes for Lithium Ion Batteries. **Nano Letters**, v. 12, n. 4, p. 1784–1788, 2012.
- [73] Meduri, P.; Clark, E.; et al. Kinetically limited de-lithiation behavior of nanoscale tin-covered tin oxide nanowires. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 5, p. 1695–1699, 2011.
- [74] Yu, H.; Liu, Y.; et al. Synthesis of Discrete and Dispersible MoS_2 Nanocrystals. **Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 5, p. 1428–1434, 2008.
- [75] Sen, R.; Govindaraj, A.; et al. Encapsulated and hollow closed-cage structures of WS_2 and MoS_2 prepared by laser ablation at 450–1050°C. **Chemical Physics Letters**, v. 340, n. 3, p. 242–248, 2001.
- [76] Zhan, Y.; Liu, Z.; et al. Large-Area Vapor-Phase Growth and Characterization of MoS_2 Atomic Layers on a SiO_2 Substrate. **Small**, v. 8, n. 7, p. 966–971, 2012.
- [77] Wang, S.; Rong, Y.; et al. Shape Evolution of Monolayer MoS_2 Crystals Grown by Chemical Vapor Deposition. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 22, p. 6371–6379, 2014.
- [78] Uzcanga, I.; Bezverkhy, I.; et al. Sonochemical Preparation of MoS_2 in Aqueous Solution: Replication of the Cavitation Bubbles in an Inorganic Material Morphology. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 14, p. 3575–3577, 2005.
- [79] Skrabalak, S.E.; Suslick, K.S. Porous MoS_2 Synthesized by Ultrasonic Spray Pyrolysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 28, p. 9990–9991, 2005.
- [80] Afanasiev, P. Synthetic approaches to the molybdenum sulfide materials. **Comptes Rendus Chimie**, v. 11, n. 1, p. 159–182, 2008.

- [81] Lee, H.S.; Min, S.-W.; et al. MoS₂ Nanosheet Phototransistors with Thickness-Modulated Optical Energy Gap. **Nano Letters**, v. 12, n. 7, p. 3695–3700, 2012.
- [82] Castellanos-Gomez, A.; Poot, M.; et al. Elastic Properties of Freely Suspended MoS₂ Nanosheets. **Advanced Materials**, v. 24, n. 6, p. 772–775, 2012.
- [83] Nicolosi, V.; Chhowalla, M.; et al. Liquid Exfoliation of Layered Materials. **Science**, v. 340, n. 6139, 2013.
- [84] Joensen, P.; Frindt, R.F.; et al. Single-layer MoS₂. **Materials Research Bulletin**, v. 21, n. 4, p. 457–461, 1986.
- [85] Chou, S.S.; Kaehr, B.; et al. Chemically Exfoliated MoS₂ as Near-Infrared Photothermal Agents. **Angewandte Chemie**, v. 125, n. 15, p. 4254–4258, 2013.
- [86] Li, G.; Jiang, L.; et al. Molybdenum Trioxide Nanostructures: The Evolution from Helical Nanosheets to Crosslike Nanoflowers to Nanobelts. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 48, p. 24472–24475, 2006.
- [87] Abdellaoui, A.; Martin, L.; et al. Structure and optical properties of MoO₃ thin films prepared by chemical vapor deposition. **physica status solidi (a)**, v. 109, n. 2, p. 455–462, 1988.
- [88] Yogananda, H.S.; Nagabhushana, H.; et al. Calcination temperature dependent structural modifications, tailored morphology and luminescence properties of MoO₃ nanostructures prepared by sonochemical method. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 3, n. 1, p. 77–85, 2018.
- [89] Tang, W.; Liu, L.; et al. Aqueous supercapacitors of high energy density based on MoO₃ nanoplates as anode material. **Chemical Communications**, v. 47, n. 36, p. 10058–10060, 2011.
- [90] Hu, S.; Wang, X. Single-Walled MoO₃ Nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 26, p. 8126–8127, 2008.
- [91] Liang, R.; Cao, H.; et al. MoO₃ nanowires as electrochemical pseudocapacitor materials. **Chemical Communications**, v. 47, n. 37, p. 10305–10307, 2011.
- [92] Chen, J.S.; Cheah, Y.L.; et al. Fast Synthesis of α -MoO₃ Nanorods with Controlled Aspect Ratios and Their Enhanced Lithium Storage Capabilities. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 18, p. 8675–8678, 2010.

- [93] Wang, Z.; Madhavi, S.; et al. Ultralong α -MoO₃ Nanobelts: Synthesis and Effect of Binder Choice on Their Lithium Storage Properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 23, p. 12508–12513, 2012.
- [94] Hanlon, D.; Backes, C.; et al. Production of Molybdenum Trioxide Nanosheets by Liquid Exfoliation and Their Application in High-Performance Supercapacitors. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 4, p. 1751–1763, 2014.
- [95] Balendhran, S.; Walia, S.; et al. Two-Dimensional Molybdenum Trioxide and Dichalcogenides. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 32, p. 3952–3970, 2013.
- [96] Ariga, K.; Hill, J.P.; et al. Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nanofabrication technique for exploratory research and realistic application. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, n. 19, p. 2319–2340, 2007.
- [97] Lu, Y.; Ganguli, R.; et al. Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol–gel dip-coating. **Nature**, v. 389, n. 6649, p. 364–368, 1997.
- [98] Acharya, S.; Hill, J.P.; et al. Soft Langmuir–Blodgett Technique for Hard Nanomaterials. **Advanced Materials**, v. 21, n. 29, p. 2959–2981, 2009.
- [99] Natsume, Y.; Sakata, H. Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating. **Thin Solid Films**, v. 372, n. 1–2, p. 30–36, 2000.
- [100] Chen, R.; Ata, M.S.; et al. Strategies for liquid-liquid extraction of oxide particles for applications in supercapacitor electrodes and thin films. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 499, p. 1–8, 2017.
- [101] Rao, C.N.R.; Kalyanikutty, K.P. The Liquid–Liquid Interface as a Medium To Generate Nanocrystalline Films of Inorganic Materials. **Accounts of Chemical Research**, v. 41, n. 4, p. 489–499, 2008.
- [102] Salvatierra, R. V; Oliveira, M.M.; et al. One-Pot Synthesis and Processing of Transparent, Conducting, and Freestanding Carbon Nanotubes/Polyaniline Composite Films. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 18, p. 5222–5234, 2010.
- [103] Domingues, S.H.; Salvatierra, R. V; et al. Transparent and conductive thin films of graphene/polyaniline nanocomposites prepared through interfacial polymerization. **Chemical Communications**, v. 47, n. 9, p. 2592–2594, 2011.

- [104] Mehl, H.; Oliveira, M.M.; et al. Thin and transparent films of graphene/silver nanoparticles obtained at liquid–liquid interfaces: Preparation, characterization and application as SERS substrates. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 438, p. 29–38, 2015.
- [105] Souza, V.H.R. de; Oliveira, M.M.; et al. Thin and flexible all-solid supercapacitor prepared from novel single wall carbon nanotubes/polyaniline thin films obtained in liquid–liquid interfaces. **Journal of Power Sources**, v. 260, p. 34–42, 2014.
- [106] Souza, V.H.R.; Husmann, S.; et al. Flexible, Transparent and Thin Films of Carbon Nanomaterials as Electrodes for Electrochemical Applications. **Electrochimica Acta**, v. 197, p. 200–209, 2016.
- [107] Sustainable development goals. **Affordable and clean energy**. Disponível em: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/energy/> Acesso em: 15 de junho de 2019.
- [108] Dunn, S. Hydrogen futures: toward a sustainable energy system. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, n. 3, p. 235–264, 2002.
- [109] Turner, J.A. Sustainable Hydrogen Production. **Science**, v. 305, n. 5686, p. 972 LP – 974, 2004.
- [110] Edwards, P.P.; Kuznetsov, V.L.; et al. Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future. **Energy Policy**, v. 36, n. 12, p. 4356–4362, 2008.
- [111] Wang, J.; Xu, F.; et al. Non-Noble Metal-based Carbon Composites in Hydrogen Evolution Reaction: Fundamentals to Applications. **Advanced Materials**, v. 29, n. 14, p. 1605838, 2017.
- [112] Tahir, M.; Pan, L.; et al. Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review. **Nano Energy**, v. 37, p. 136–157, 2017.
- [113] Karunadasa, H.I.; Chang, C.J.; et al. A molecular molybdenum-oxo catalyst for generating hydrogen from water. **Nature**, v. 464, p. 1329, 2010.
- [114] Li, Y.; Wang, H.; et al. MoS₂ Nanoparticles Grown on Graphene: An Advanced Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 19, p. 7296–7299, 2011.

- [115] Firmiano, E.G.S.; Cordeiro, M.A.L.; et al. Graphene oxide as a highly selective substrate to synthesize a layered MoS₂ hybrid electrocatalyst. **Chemical Communications**, v. 48, n. 62, p. 7687–7689, 2012.
- [116] Merki, D.; Fierro, S.; et al. Amorphous molybdenum sulfide films as catalysts for electrochemical hydrogen production in water. **Chemical Science**, v. 2, n. 7, p. 1262–1267, 2011.
- [117] Deng, J.; Ren, P.; et al. Enhanced Electron Penetration through an Ultrathin Graphene Layer for Highly Efficient Catalysis of the Hydrogen Evolution Reaction. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 7, p. 2100–2104, 2015.
- [118] Gong, M.; Zhou, W.; et al. Nanoscale nickel oxide/nickel heterostructures for active hydrogen evolution electrocatalysis. **Nature Communications**, v. 5, p. 4695, 2014.
- [119] Su, D.; wang, J.; et al. From “waste to gold”: a one-pot method to synthesize ultrafinely dispersed Fe₂O₃-based nanoparticles on N-doped carbon for synergistic and efficient water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 22, p. 11756–11761, 2015.
- [120] Liang, H.-W.; Brüller, S.; et al. Molecular metal–N_x centres in porous carbon for electrocatalytic hydrogen evolution. **Nature Communications**, v. 6, p. 7992, 2015.
- [121] Ma, F.-X.; Wu, H. Bin; et al. Hierarchical β-Mo₂C Nanotubes Organized by Ultrathin Nanosheets as a Highly Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Production. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 51, p. 15395–15399, 2015.
- [122] Wang, S.; Wang, J.; et al. Molybdenum-Carbide-Modified Nitrogen-Doped Carbon Vesicle Encapsulating Nickel Nanoparticles: A Highly Efficient, Low-Cost Catalyst for Hydrogen Evolution Reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 50, p. 15753–15759, 2015.
- [123] Song, F.; Hu, X. Exfoliation of layered double hydroxides for enhanced oxygen evolution catalysis. **Nature Communications**, v. 5, p. 4477, 2014.
- [124] Zhang, Y.; Ouyang, B.; et al. Rapid Synthesis of Cobalt Nitride Nanowires: Highly Efficient and Low-Cost Catalysts for Oxygen Evolution. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, n. 30, p. 8670–8674, 2016.

- [125] Fominykh, K.; Feckl, J.M.; et al. Ultrasmall Dispersible Crystalline Nickel Oxide Nanoparticles as High-Performance Catalysts for Electrochemical Water Splitting. **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 21, p. 3123–3129, 2014.
- [126] Trotochaud, L.; Ranney, J.K.; et al. Solution-Cast Metal Oxide Thin Film Electrocatalysts for Oxygen Evolution. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 41, p. 17253–17261, 2012.
- [127] Li, S.; Wang, Y.; et al. Co–Ni-Based Nanotubes/Nanosheets as Efficient Water Splitting Electrocatalysts. **Advanced Energy Materials**, v. 6, n. 3, p. 1501661, 2016.
- [128] Ma, T.Y.; Dai, S.; et al. Graphitic Carbon Nitride Nanosheet–Carbon Nanotube Three-Dimensional Porous Composites as High-Performance Oxygen Evolution Electrocatalysts. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, n. 28, p. 7281–7285, 2014.
- [129] Chia, X.; Ambrosi, A.; et al. Catalytic and Charge Transfer Properties of Transition Metal Dichalcogenides Arising from Electrochemical Pretreatment. **ACS Nano**, v. 9, n. 5, p. 5164–5179, 2015.
- [130] Suen, N.-T.; Hung, S.-F.; et al. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 2, p. 337–365, 2017.
- [131] Tang, Q.; Jiang, D. Mechanism of Hydrogen Evolution Reaction on 1T-MoS₂ from First Principles. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 8, p. 4953–4961, 2016.
- [132] Hirunpinyopas, W.; Rodgers, A.N.J.; et al. Hydrogen Evolution at Liquid|Liquid Interfaces Catalyzed by 2D Materials. **ChemNanoMat**, v. 3, n. 6, p. 428–435, 2017.
- [133] Yan, K.; Lu, Y. Direct Growth of MoS₂ Microspheres on Ni Foam as a Hybrid Nanocomposite Efficient for Oxygen Evolution Reaction. **Small**, v. 12, n. 22, p. 2975–2981, 2016.
- [134] Mohanty, B.; Ghorbani-Asl, M.; et al. MoS₂ Quantum Dots as Efficient Catalyst Materials for the Oxygen Evolution Reaction. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 3, p. 1683–1689, 2018.
- [135] Huang, Y.; Nielsen, R.J.; et al. The Reaction Mechanism with Free Energy Barriers for Electrochemical Dihydrogen Evolution on MoS₂. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 20, p. 6692–6698, 2015.

- [136] Tan, S.M.; Ambrosi, A.; et al. Pristine Basal- and Edge-Plane-Oriented Molybdenite MoS_2 Exhibiting Highly Anisotropic Properties. **Chemistry – A European Journal**, v. 21, n. 19, p. 7170–7178, 2015.
- [137] Salvatierra, R. V; Domingues, S.H.; et al. Tri-layer graphene films produced by mechanochemical exfoliation of graphite. **Carbon**, v. 57, n. 0, p. 410–415, 2013.
- [138] Souza, V.H.R.; Flahaut, E.; et al. Conducting, transparent and flexible substrates obtained from interfacial thin films of double-walled carbon nanotubes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 502, p. 146–152, 2017.
- [139] Lopes, L.C.; Silva, L.C. da; et al. Facile room temperature synthesis of large graphene sheets from simple molecules. **Chemical Science**, v. 9, n. 37, p. 7297–7303, 2018.
- [140] Afanasiev, P.; Xia, G.-F.; et al. Surfactant-Assisted Synthesis of Highly Dispersed Molybdenum Sulfide. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 11, p. 3216–3219, 1999.
- [141] Dieterle, M.; Weinberg, G.; et al. Raman spectroscopy of molybdenum oxides Part I. Structural characterization of oxygen defects in MoO_{3-x} by DR UV/VIS, Raman spectroscopy and X-ray diffraction. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, n. 5, p. 812–821, 2002.
- [142] Chang, C.H.; Chan, S.S. Infrared and Raman studies of amorphous MoS_3 and poorly crystalline MoS_2 . **Journal of Catalysis**, v. 72, n. 1, p. 139–148, 1981.
- [143] Li, H.; Zhang, Q.; et al. From Bulk to Monolayer MoS_2 : Evolution of Raman Scattering. **Advanced Functional Materials**, v. 22, n. 7, p. 1385–1390, 2012.
- [144] Bezverkhyy, I.; Afanasiev, P.; et al. Highly Active $(\text{Co})\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Hydrodesulfurization Catalysts Prepared in Aqueous Solution. **Journal of Catalysis**, v. 204, n. 2, p. 495–497, 2001.
- [145] Bezverkhyy, I.; Afanasiev, P.; et al. Promotion of highly loaded $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ hydrodesulfurization catalysts prepared in aqueous solution. **Journal of Catalysis**, v. 230, n. 1, p. 133–139, 2005.
- [146] Nath, M.; Govindaraj, A.; et al. Simple Synthesis of MoS_2 and WS_2 Nanotubes. **Advanced Materials**, v. 13, n. 4, p. 283–286, 2001.

- [147] Seifert, G.; Terrones, H.; et al. Structure and Electronic Properties of MoS₂ Nanotubes. **Physical Review Letters**, v. 85, n. 1, p. 146–149, 2000.
- [148] Müller, A.; Meyer, J.; et al. Molybdenum Blue: A 200 Year Old Mystery Unveiled. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 35, n. 11, p. 1206–1208, 1996.
- [149] Botar, B.; Ellern, A.; et al. Mapping the formation areas of giant molybdenum blue clusters: a spectroscopic study. **Dalton Transactions**, v. 41, n. 29, p. 8951–8959, 2012.
- [150] Koyun, O.; Gorduk, S.; et al. Direct, one-step synthesis of molybdenum blue using an electrochemical method, and characterization studies. **Synthetic Metals**, v. 233, p. 111–118, 2017.
- [151] Miras, H.N.; Richmond, C.J.; et al. Solution-Phase Monitoring of the Structural Evolution of a Molybdenum Blue Nanoring. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 8, p. 3816–3824, 2012.
- [152] Mestl, G.; Ruiz, P.; et al. Oxygen-Exchange Properties of MoO₃: An in situ Raman Spectroscopy Study. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 44, p. 11269–11275, 1994.
- [153] Seguin, L.; Figlarz, M.; et al. Infrared and Raman spectra of MoO₃ molybdenum trioxides and MoO₃ · xH₂O molybdenum trioxide hydrates. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 51, n. 8, p. 1323–1344, 1995.
- [154] Benck, J.D.; Chen, Z.; et al. Amorphous Molybdenum Sulfide Catalysts for Electrochemical Hydrogen Production: Insights into the Origin of their Catalytic Activity. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 9, p. 1916–1923, 2012.
- [155] Matsuyama, T.; Hayashi, A.; et al. Electrochemical properties of all-solid-state lithium batteries with amorphous MoS₃ electrodes prepared by mechanical milling. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 27, p. 14142–14147, 2015.
- [156] Jacobson, A.J.; Chianelli, R.R.; et al. Amorphous molybdenum trisulfide: A new lithium battery cathode. **Materials Research Bulletin**, v. 14, n. 11, p. 1437–1448, 1979.
- [157] Walton, R.I.; Dent, A.J.; et al. In Situ Investigation of the Thermal

Decomposition of Ammonium Tetrathiomolybdate Using Combined Time-Resolved X-ray Absorption Spectroscopy and X-ray Diffraction. **Chemistry of Materials**, v. 10, n. 11, p. 3737–3745, 1998.

[158] Gulbransen, E.A.; Andrew, K.F.; et al. Oxidation of Molybdenum 550° to 1700°C. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 110, n. 9, p. 952–959, 1963.

[159] Atuchin, V.V.; Gavrilova, T.A.; et al. Sublimation growth and vibrational microspectrometry of α -MoO₃ single crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 318, n. 1, p. 987–990, 2011.

[160] Lin, C.-H.; Tsai, C.-H.; et al. Low-Temperature Thermally Reduced Molybdenum Disulfide as a Pt-Free Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells. **Nanoscale Research Letters**, v. 10, n. 1, p. 446, 2015.

[161] Brito, J.L.; Ilija, M.; et al. Thermal and reductive decomposition of ammonium thiomolybdates. **Thermochimica Acta**, v. 256, n. 2, p. 325–338, 1995.

[162] Islam, S.M.; Cain, J.D.; et al. Conversion of Single Crystal (NH₄)₂Mo₃S₁₃·H₂O to Isomorphic Pseudocrystals of MoS₂ Nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 30, n. 11, p. 3847–3853, 2018.

[163] Dieterle, M.; Mestl, G. Raman spectroscopy of molybdenum oxides Part II. Resonance Raman spectroscopic characterization of the molybdenum oxides Mo₄O₁₁ and MoO₂. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, n. 5, p. 822–826, 2002.

[164] Carcia, P.F.; McCarron, E.M. Synthesis and properties of thin film polymorphs of molybdenum trioxide. **Thin Solid Films**, v. 155, n. 1, p. 53–63, 1987.

[165] Medved, T.M.; Moore, G.D. Oxidation Characteristics of MoS₂ and Other Solid Lubricants AU - Lavik, Melvin T. **A S L E Transactions**, v. 11, n. 1, p. 44–55, 1968.

[166] Niederberger, M.; Krumeich, F.; et al. Synthesis and characterization of novel nanoscopic molybdenum oxide fibers. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 7, p. 1941–1945, 2001.

[167] Zheng, L.; Xu, Y.; et al. Well-aligned molybdenum oxide nanorods on metal substrates: solution-based synthesis and their electrochemical capacitor application. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 34, p. 7135–7143, 2010.

- [168] Zhou, L.; Yang, L.; et al. α -MoO₃ Nanobelts: A High Performance Cathode Material for Lithium Ion Batteries. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 49, p. 21868–21872, 2010.
- [169] Zhao, Y.; Yuan, M.; et al. Construction of molybdenum dioxide nanosheets coated on the surface of nickel ferrite nanocrystals with ultrahigh specific capacity for hybrid supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v. 260, p. 439–448, 2018.
- [170] Tao, T.; Chen, Q.; et al. MoO₃ nanoparticles distributed uniformly in carbon matrix for supercapacitor applications. **Materials Letters**, v. 66, n. 1, p. 102–105, 2012.
- [171] Bai, S.; Chen, S.; et al. Ultrasonic synthesis of MoO₃ nanorods and their gas sensing properties. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 174, p. 51–58, 2012.
- [172] Liu, T.; Li, B.; et al. MoO₃-nanowire membrane and Bi₂Mo₃O₁₂/MoO₃ nano-heterostructural photocatalyst for wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 244, p. 382–390, 2014.
- [173] Liu, K.-K.; Zhang, W.; et al. Growth of Large-Area and Highly Crystalline MoS₂ Thin Layers on Insulating Substrates. **Nano Letters**, v. 12, n. 3, p. 1538–1544, 2012.
- [174] Payen, E.; Grimblot, J.; et al. Study of oxidic and reduced alumina-supported molybdate and heptamolybdate species by in situ laser Raman spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 91, n. 27, p. 6642–6648, 1987.
- [175] MESTL, G.; SRINIVASAN, T.K.K. Raman Spectroscopy of Monolayer-Type Catalysts: Supported Molybdenum Oxides. **Catalysis Reviews**, v. 40, n. 4, p. 451–570, 1998.
- [176] Spevack, P.A.; McIntyre, N.S. A Raman and XPS investigation of supported molybdenum oxide thin films. 1. Calcination and reduction studies. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 42, p. 11020–11030, 1993.
- [177] Ramana, C.V.; Julien, C.M. Chemical and electrochemical properties of molybdenum oxide thin films prepared by reactive pulsed-laser assisted deposition. **Chemical Physics Letters**, v. 428, n. 1–3, p. 114–118, 2006.
- [178] Ogilvie, S.P.; Large, M.J.; et al. Considerations for spectroscopy of liquid-exfoliated 2D materials: emerging photoluminescence of N-methyl-2-pyrrolidone. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 16706, 2017.

- [179] Fonsaca, J.E.S.; Domingues, S.H.; et al. Air stable black phosphorous in polyaniline-based nanocomposite. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 10165, 2017.
- [180] Gopalakrishnan, D.; Damien, D.; et al. MoS₂ Quantum Dot-Interspersed Exfoliated MoS₂ Nanosheets. **ACS Nano**, v. 8, n. 5, p. 5297–5303, 2014.
- [181] Chakraborty, B.; Matte, H.S.S.R.; et al. Layer-dependent resonant Raman scattering of a few layer MoS₂. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 44, n. 1, p. 92–96, 2013.
- [182] Damasceno, J.P. V.; Zarbin, A.J.G. Electrostatic stabilization of multi-walled carbon nanotubes dispersed in nonaqueous media. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 529, p. 187–196, 2018.
- [183] Alargova, R.G.; Deguchi, S.; et al. Stable Colloidal Dispersions of Fullerenes in Polar Organic Solvents. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 43, p. 10460–10467, 2001.
- [184] Mchedlov-Petrosyan, N.O.; Kamneva, N.N.; et al. Towards better understanding of C₆₀ organosols. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 4, p. 2517–2526, 2016.
- [185] Jawaid, A.; Nepal, D.; et al. Mechanism for Liquid Phase Exfoliation of MoS₂. **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 1, p. 337–348, 2016.
- [186] Balendhran, S.; Walia, S.; et al. Field Effect Biosensing Platform Based on 2D α -MoO₃. **ACS Nano**, v. 7, n. 11, p. 9753–9760, 2013.
- [187] Ji, F.; Ren, X.; et al. 2D-MoO₃ nanosheets for superior gas sensors. **Nanoscale**, v. 8, n. 16, p. 8696–8703, 2016.
- [188] Sreedhara, M.B.; Matte, H.S.S.R.; et al. Synthesis, Characterization, and Properties of Few-Layer MoO₃. **Chemistry – An Asian Journal**, v. 8, n. 10, p. 2430–2435, 2013.
- [189] Nguyen, E.P.; Carey, B.J.; et al. Investigation of Two-Solvent Grinding-Assisted Liquid Phase Exfoliation of Layered MoS₂. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 1, p. 53–59, 2015.
- [190] Sahu, T.S.; Mitra, S. Exfoliated MoS₂ Sheets and Reduced Graphene Oxide- An Excellent and Fast Anode for Sodium-ion Battery. **Scientific Reports**, v. 5, p.

12571, 2015.

[191] Choudhary, N.; Patel, M.; et al. Directly deposited MoS₂ thin film electrodes for high performance supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 47, p. 24049–24054, 2015.

[192] Zhang, W.-J.; Huang, K.-J. A review of recent progress in molybdenum disulfide-based supercapacitors and batteries. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 4, n. 10, p. 1602–1620, 2017.

[193] Acerce, M.; Voiry, D.; et al. Metallic 1T phase MoS₂ nanosheets as supercapacitor electrode materials. **Nature Nanotechnology**, v. 10, n. 4, 2015.

[194] Jaramillo, T.F.; Jørgensen, K.P.; et al. Identification of Active Edge Sites for Electrochemical H₂ Evolution from MoS₂; Nanocatalysts. **Science**, v. 317, n. 5834, p. 100 LP – 102, 2007.

[195] Iamprasertkun, P.; Hirunpinyopas, W.; et al. Electrochemical intercalation of MoO₃-MoS₂ composite electrodes: Charge storage mechanism of non-hydrated cations. **Electrochimica Acta**, v. 307, p. 176–187, 2019.

[196] Sari, F.N.I.; Ting, J.-M. Direct Growth of MoS₂ Nanowalls on Carbon Nanofibers for Use in Supercapacitor. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 5999, 2017.

[197] Soon, J.M.; Loh, K.P. Electrochemical Double-Layer Capacitance of MoS₂ Nanowall Films. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 10, n. 11, p. A250–A254, 2007.

[198] Silveira Firmiano, E.G. da; Rabelo, A.C.; et al. Supercapacitor Electrodes Obtained by Directly Bonding 2D MoS₂ on Reduced Graphene Oxide. **Advanced Energy Materials**, v. 4, n. 6, p. 1301380, 2014.

[199] Morales-Guio, C.G.; Hu, X. Amorphous Molybdenum Sulfides as Hydrogen Evolution Catalysts. **Accounts of Chemical Research**, v. 47, n. 8, p. 2671–2681, 2014.

[200] Bissett, M.A.; Kinloch, I.A.; et al. Characterization of MoS₂–Graphene Composites for High-Performance Coin Cell Supercapacitors. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 31, p. 17388–17398, 2015.

[201] Guo, J.; Zhu, H.; et al. Doping MoS₂ with Graphene Quantum Dots: Structural

and Electrical Engineering towards Enhanced Electrochemical Hydrogen Evolution. **Electrochimica Acta**, v. 211, p. 603–610, 2016.

[202] Zhang, N.; Gan, S.; et al. Growth Control of MoS₂ Nanosheets on Carbon Cloth for Maximum Active Edges Exposed: An Excellent Hydrogen Evolution 3D Cathode. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 22, p. 12193–12202, 2015.

ANEXO 1 – INFORMAÇÕES ACADÊMICAS

I. DISCIPLINAS CURSADAS

Período	Disciplina	Conceito
2017/2	CQU7024 - Nanoquímica e Nanomateriais	A
2017/2	CQU7043 - Seminários A	A
2017/2	CQ7049 - Tópicos Especiais em Química IV – Molecular Electronics	A
2017/2	CQU-7016 - Metodologia Científica e Redação Acadêmica/Científica	A
2018/1	ECMA-7022 - Microscopia em Ciências dos Materiais	A
2018/1	QUIM-7024 - Prática de docência em Química	A
2018/1	QUIM-7031 – Química Inorgânica Avançada	A
2018/2	QUIM-7043 - Seminários B	A

Aprovada no exame de suficiência em língua inglesa no TOEFL, nível B1.

ANEXO II – PRODUÇÃO CIENTÍFICA

I. ARTIGOS

- i) **SCHMIDT, A.**; HUSMANN, S.; ZARBIN, A. J. G. Carbon nanotube thin films modified with a mixture of Prussian blue and ruthenium purple: combining materials and properties. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2018.
- ii) **SCHMIDT, A.**, ZARBIN, A. J. G. Molybdenum-based two-dimensional materials: synthesis, dispersion, exfoliation and thin film deposition. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019.

II. PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS E EVENTOS

- i) 25º Evento de Iniciação Científica e 10º Evento de Inovação Tecnológica (2017).
- ii) 41ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (2018).
- iii) I Simpósio Paranaense de Microscopia Eletrônica e Microanálise (2018).
- iv) 7º Encontro Anual do INCT de Nanomateriais de Carbono (2019).
- v) 42ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (2019).

III. TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS E CONGRESSOS

- i) **SCHMIDT, A.**, HUSMANN, S., ZARBIN, A. J. G. Filmes finos de nanocompósitos entre nanotubos de carbono, azul da Prússia e polianilina: combinando propriedades. 25º Evento de Iniciação Científica e 10º Evento de Inovação Tecnológica. Curitiba, PR (2017). (Oral)
- ii) **SCHMIDT, A.**, HUSMANN, S., ZARBIN, A. J. G. Thin films of ternary nanocomposites between carbon nanotubes, Prussian blue and polyaniline. 41ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Foz do Iguaçu, PR (2018). (Pôster)

- iii) **SCHMIDT, A.**, ZARBIN, A. J. G. Uma síntese e múltiplos materiais baseados em óxidos e sulfeto de molibdênio. 7º Encontro Nacional do INCT de Nanomateriais de Carbono. São Paulo, SP (2019). (Pôster)
- iv) EISING, M., CAVA, C. E., O'CALLAGHAN, C., FERREIRA, M. S., **SCHMIDT, A.**, ZARBIN, A. J. G., ROMAN, L. S. Modelo de interação em dispositivos sensores de gás baseados em nanomateriais de carbono e polianilina. 7º Encontro Nacional do INCT de Nanomateriais de Carbono. São Paulo, SP (2019). (Pôster)
- v) **SCHMIDT, A.**, ZARBIN, A. J. G. One synthesis and multiple materials: from molybdenum sulfide to oxide. 42ª Reunião Annual da Sociedade Brasileira de Química. Joinville, SC (2019). (Oral e pôster)